

SÉRIE A, N° 2116

N° D'ORDRE :

2985

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques CLÉRIN

Ingénieur civil des Mines,
Lauréat de la Société Chimique de France.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA VITESSE DES IONS ÉLECTRO-
LYTIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 sept. 1944 devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS. *Président.*

HACKSPILL. . . } *Examineurs.*
CHAUDRON. . . }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1945

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **CLÉRIN.**

Prénom : **Jacques.**

Date de la soutenance : 29 septembre 1944.

Numéro d'ordre : série A. 2116 N° 2985.

CLÉRIN (Jacques). — Recherches
sur la vitesse des ions électrolytiques.

— Paris, Masson, 1945. In-8°, 83 p.,
42 fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1945. N° 2985.

CLÉRIN (Jacques). — Recherches
sur la vitesse des ions électrolytiques.

— Paris, Masson, 1945. In-8°, 83 p.,
42 fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1945 N° 2985.

CLÉRIN (Jacques). — Recherches
sur la vitesse des ions électrolytiques.

— Paris, Masson, 1945. In-8°, 83 p.,
42 fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1945. N° 2985.

CLÉRIN (Jacques). — Recherches
sur la vitesse des ions électrolytiques.

— Paris, Masson, 1945. In-8°, 83 p.,
42 fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1945. N° 2985.

SÉRIE A, N° 2116

N° D'ORDRE :

2985

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques CLÉRIN

Ingénieur civil des Mines,
Lauréat de la Société Chimique de France.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA VITESSE DES IONS ÉLECTRO-
LYTIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 sept. 1944 devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS. *Président.*

HACKSPILL.. } *Examineurs.*
CHAUDRON.. }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1945

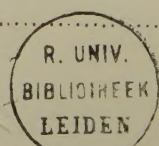
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. P. MONTEL.

PROFESSEURS

P. MONTEL.....	† Théorie des fonctions.	LANQUINE.....	† Géologie structurale et géologie appliquée.
L. BLARINGHEM ..	† Botanique.	VALIRON	† Calcul différentiel et intégral.
G. JULIA.....	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	BARRABÉ	Géologie structurale et géologie appliquée.
C. MAUGUIN.....	† Mineralogie.	F. PERRIN.....	Théories physiques.
A. MICHEL-LÉVY..	† Petrographie.	VAVON.....	† Analyse et mesures chimiques.
A. DENJOY.....	† Géométrie supérieure.	G. DARMOIS.....	† Mathématiques générales.
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et Géologie dynamique.	CHATTON.....	† Biologie maritime.
E. DARMOIS.....	† Enseignement de Physique.	AUBEL.....	Chimie biologique.
A. DEBIERNE.....	† Electronique et Radio-activité.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et Géologie dynamique.
M. JAVILLIER.....	† Chimie biologique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
Robert LÉVY	† Physiologie comparée.	PLANTEFOL.....	† Botanique.
Henri VILLIAT.....	† Mécanique des fluides et applications.	CABANNES.....	† Recherches physiques.
Ch. JACOB.....	† Géologie.	GRASSÉ.....	† Zoologie. Évolution des êtres organisés.
P. PASCAL.....	† Chimie générale.	PRÉVOST.....	Chimie organique.
M. FRÉCHET.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique.	BOULIGAND.....	Mathématiques.
E. ESCLANGON....	† Astronomie.	CHAUDRON.....	Chimie.
Mme RAMART- LUCAS.	† Chimie organique.	WYART.....	Minéralogie.
H. BÉGHIN.....	† Mécanique physique et expérimentale.	TEISSIER.....	† Zoologie.
FOCH	† Mécanique expérimentale des fluides.	MANGENOT.....	Biologie végétale (P.C.B.).
PAUTHENIER.....	† Electrotechnique générale.	P. AUGER.....	Physique.
De BROGLIE.....	† Théories physiques.	MONNIER	Physiologie générale.
CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.	PIVETEAU.....	Géologie.
JOB.....	Chimie générale.	ROCARD.....	Physique.
PRENANT.....	† Anatomie et Histologie comparées.	H. CANTAN.....	Calcul différentiel.
VILLEY.....	† Mécanique physique et expérimentale.	SCHAEFFER.....	† Physiologie des fonctions.
COMBES.....	† Physiologie végétale.	LAFFITTE.....	Chimie (P. C. B.).
GARNIER.....	† Application de l'analyse à la géométrie.	LERAY.....	Mécanique théorique des fluides.
PÉRÈS	† Mécanique rationnelle.	FAVART.....	Calcul des Probabilités et Physique Mathématique.
HACKSPILL	† Chimie minérale.	COULOMB.....	† Physique du Globe.
LAUGIER.....	† Physiologie générale.	M ^{lle} COUSIN	Biologie animale (P. C. B.).
TOUSSAINT.....	Technique aéronautique.	André CHRÉTIEN..	Analyse et mesures chimiques.
M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).	P. DRACH.....	Zoologie. Evolution des êtres organisés.
G. RIBAUD.....	† Hautes températures	CHATELET.....	† Arithmétique et théorie des nombres.
CHAZY.....	† Mécanique analytique.	EPHRUSSI.....	† Génétique.
GAULT	† Chimie appliquée.	WURMSER.....	† Biologie physico-chimique.
GROZE	† Physique théorique et Physique céleste.	KASTLER.....	Physique.
DUPONT.....	† Théories chimiques.		

Secrétaire..... CH. MONIER.



A MA FIANCÉE, A MES PARENTS

Témoignage de profonde affection.

A MON MAITRE, MONSIEUR PIERRE JOLIBOIS

Membre de l'Institut

Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris

Hommage de respectueuse reconnaissance.

RECHERCHES SUR LA VITESSE DES IONS ÉLECTROLYTIQUES

Par JACQUES CLÉRIN

Ingénieur Civil des Mines.

Lauréat de la Société Chimique de France

INTRODUCTION

La théorie d'Arrhénius qui a permis d'expliquer à son début d'une façon simple tous les phénomènes d'électrolyse s'est trouvée, au fur et à mesure que les savants ont découvert de nouveaux faits expérimentaux, dotée d'hypothèses nouvelles. Des imperfections mêmes se sont révélées et M. Jolibois a proposé un nouveau mécanisme des phénomènes d'électrolyse aux voisinages des électrodes, différent de celui qui était admis antérieurement, parce qu'il permet d'expliquer, d'une façon qui satisfait davantage l'esprit, les anciennes expériences et les nouveaux faits expérimentaux.

Si l'expérience amène la naissance d'hypothèses nouvelles, les hypothèses nouvelles suggèrent de nouvelles expériences. En particulier, les phénomènes d'électrolyse au voisinage des électrodes qui avaient été observés avec les sels, devaient permettre, dans certaines conditions avec les acides et les bases, de faire des mesures de vitesse d'ions par une méthode qui n'avait pas été employée jusqu'à maintenant.

Cette application des idées de M. Jolibois à la mesure de la vitesse des ions et par là, leur vérification par ces expériences a été précisément l'objet de ce travail.

Notre exposé comportera neuf parties principales, à savoir :

- 1^o Historique de la migration des ions.
- 2^o Rappel des idées de M. Jolibois, qui s'éloignent de la doctrine classique.
- 3^o Nouvelles méthodes employées pour la mesure de la vitesse des ions.
- 4^o Description de l'appareillage et du mode opératoire.
- 5^o Etude des bases et acides forts.
- 6^o Etude des bases et acides faibles.

7° Application à un problème de chimie sur les acides phosphoriques.

8° Expériences diverses.

9° Conclusions.

Ces expériences ont été exécutées au laboratoire de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines, replié, du fait de la guerre, dans un laboratoire de la Sorbonne que M. le Professeur Hackspill a bien voulu mettre à la disposition de M. Jolibois.

Je suis heureux d'exprimer à mon Maître, M. Jolibois, Membre de l'Institut, Professeur à l'Ecole des Mines, ma respectueuse et très vive reconnaissance pour les précieux conseils et l'appui bienveillant qu'il m'a prodigués pendant ces deux années de préparation.

J'exprime mes remerciements à M. l'Inspecteur général Friedel, Directeur de l'Ecole des Mines, qui s'est intéressé à ces recherches et a favorisé les travaux du laboratoire, ainsi qu'au Centre National de la Recherche Scientifique, qui, par ses subventions, m'a permis de mener à bien le présent travail.

Ma reconnaissance s'adresse également à mes amis et anciens maîtres qui ont contribué à ma formation scientifique avant mon entrée dans un laboratoire de la Compagnie Alais, Froges et Camargue.

J'envoie enfin une pensée à mes camarades de laboratoire, absents ou présents. Nous avons travaillé dans une atmosphère de cordiale sympathie et je remercie particulièrement notre aîné, André Boullé, chef de travaux à l'Ecole des Mines, pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée.

DÉFINITIONS, SIGNES EMPLOYÉS

V : différence de potentiel en volts.

I : intensité en ampères ou milliampères.

ρ : résistivité spécifique en ohms/cm.

λ : conductivité spécifique en mhos. cm^{-1} .

s : section en centimètres carrés.

L : longueur en centimètres.

H : champ en volts/cm.

t : temps en secondes.

θ : température en degrés centigrades.

Vit : vitesse en cm./sec.

F : équivalent électrochimique (96 500 coulombs).

η : concentration — nombre d'équivalents-grammes contenus dans 1 cm^3 .

$N = 1000 \eta$: concentration — nombre d'équivalents-grammes par litre.

Λ : conductivité équivalente en mhos. cm^{-1} .

Λ_{∞} : conductivité équivalente à la dilution infinie.

α : coefficient de dissociation des électrolytes.

u, v : vitesses absolues des cations et anions en cm./sec./volt (appelées aussi mobilités en cm./sec./volt).

p_a, p_c, p_t : pertes, anodique, cathodique, totale dans le phénomène de Hittorf.

N_a : nombre de transport de l'anion (appelé aussi vitesse relative de l'anion).

Λ_a, Λ_c : conductivités ioniques équivalentes (appelées aussi mobilité ionique des anions et cations ou vitesses relatives de transport).

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE DE LA MIGRATION DES IONS (1) (2) (3)

§ 1^{er}. — THÉORIE D'ARRHÉNIUS. — Après avoir découvert les lois quantitatives de l'électrolyse en 1833, Faraday, pour expliquer les phénomènes qu'il avait observés, admit que l'électrolyte se décompose au passage du courant en ions. Cette hypothèse, assez vague quant à la manière dont se formaient les ions, avait déjà été entrevue par Grotthus en 1806 — elle fut reprise ensuite par Clausius en 1857 — mais

c'est seulement en 1883 qu'Arrhénius, en admettant la dissociation électrolytique des solutions, établissait un lien entre les phénomènes d'électrolyse et certains phénomènes physiques et chimiques d'aspects différents.

Arrhénius suppose que la décomposition de l'électrolyte en ions est antérieure

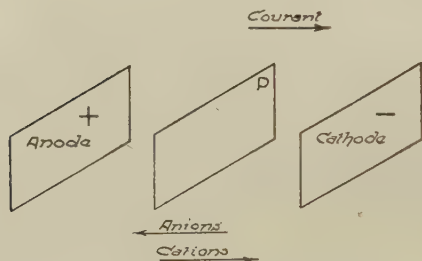


Fig. 1. — Conductivité des électrolytes.

au passage du courant, que ces ions portent des charges négatives et positives dont la somme est nulle et que cette décomposition est réversible.

Cette hypothèse permet d'expliquer les lois de Faraday, les anomalies observées par Van t'Hoff dans sa généralisation des lois des gaz parfaits aux solutions diluées, la coloration identique des solutions diluées, la loi de dilution par application de la loi de Guldberg et Waage, etc...

1^o *Notations employées.* — Considérons une solution de conductivité spécifique λ .

Si nous faisons passer un courant entre deux électrodes AB distantes de 1 cm. et de 1 cm² de section, plongeant dans la solution, l'intensité du courant, c'est-à-dire la quantité d'électricité qui circule en 1 seconde, pour une différence de potentiel de 1 volt entre deux électrodes, est, par application de la loi d'Ohm :

$$I = \frac{V\lambda s}{L} = \lambda.$$

Évaluons maintenant cette quantité d'électricité. Soit un plan P de 1 cm^2 de section, parallèle aux électrodes A-B (fig. 1), le courant qui traverse ce plan est dû aux cations et aux anions, soit :

α , le coefficient de dissociation,

u , la vitesse absolue des cations en cm./sec.,

v , la vitesse absolue des anions en cm./sec.,

F, l'équivalent électrochimique,

γ , le nombre d'équivalents-grammes par centimètre cube,

Λ , la conductivité équivalente en mhos/cm.

Au bout d'une seconde le plan P est traversé par les cations contenus au début de cette seconde dans un parallépipède rectangle de base 1 cm^2 et de hauteur u .

Le volume contient $\alpha\gamma u$ cations-grammes portant une charge $\alpha\gamma uF$.

La quantité d'électricité transportée par les anions est par un raisonnement analogue $\alpha\gamma vF$.

Ces deux quantités d'électricité s'ajoutent et la quantité d'électricité totale est :

$$\alpha(u + v)F = \lambda \quad \text{d'où} \quad \Lambda = \alpha(u + v)F.$$

Si l'on pose : $\alpha uF = \Lambda_c$, $\alpha vF = \Lambda_a$, on a :

$$\Lambda = \Lambda_c + \Lambda_a$$

et pour une dilution infinie auquel cas $\alpha = 1$ on a :

$$\Lambda_\infty = \Lambda_{a\infty} + \Lambda_{c\infty}.$$

Cette formule montre que la conductivité équivalente limite se compose de deux termes, l'un relatif aux anions, l'autre aux cations. Elle est vérifiée expérimentalement par la loi de Kohlrausch.

2° *Phénomène de Hittorf*. — Si on effectue un dosage de l'électrolyte dans les régions qui entourent l'anode et la cathode, on observe que les variations de concentration qui se produisent au cours de l'électrolyse ne correspondent pas aux poids déposés sur les électrodes ou aux volumes de gaz dégagé. Ce phénomène est dû aux différences des vitesses des ions.

Considérons un voltamètre comprenant deux cloisons le

séparant en trois compartiments A, B, C et soit un plan quelconque P (fig. 2). Supposons que u cations-grammes ont traversé ce plan. Le nombre de cations-grammes a diminué alors de u dans le compartiment anodique A, il est resté le même dans le compartiment médian B. On a donc u anions libres en A, u cations libres en C, mais ces ions sont déchargés par le passage de uF coulombs.

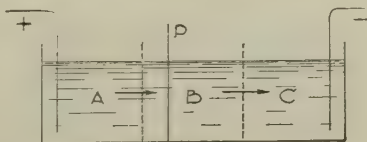


Fig. 2. — Phénomène de Hittorf.

En définitive, le compartiment anodique a perdu : u équivalents-grammes.

De même, il est passé dans le même temps v anions-grammes à travers P, et après le passage de vF coulombs, la concentration de C a diminué de v équivalents-grammes.

Au total, après le passage de $(u + v)F$ coulombs, l'électrolyte s'est appauvri de $(u + v)$ équivalents-grammes dont u pour le compartiment anodique et v pour le compartiment cathodique.

Si p_a , p_c , p_t sont les pertes anodique, cathodique et totale comptées en équivalents-grammes par exemple, on a :

$$\frac{p_a}{u} = \frac{p_c}{v} = \frac{p_t}{u + v} \quad \text{d'où :} \quad \frac{p_a}{p_t} = \frac{u}{u + v} = 1 - N_a$$

$$\frac{p_c}{p_t} = \frac{v}{u + v} = N_a$$

N_a étant le nombre de transport de l'anion.

Nous avons vu que :

$$\Lambda = \alpha(u + v)F$$

d'où :

$$\frac{p_a}{p_t} = 1 - N_a = \frac{\Lambda_c}{\Lambda}$$

$$\frac{p_c}{p_t} = N_a = \frac{\Lambda_a}{\Lambda}$$

Connaissant Λ par des mesures de conductivité et N_a par les variations de concentration dans les compartiments anodique et cathodique, on peut calculer Λ_a , Λ_c et, de là, atteindre les vitesses absolues u et v puisque $\Lambda_c = \alpha u F$ et $\Lambda_a = \alpha v F$.

Exemple : Soit ClK.N à 18°, on a $\Lambda = 98$ mhos/cm. :

$$1 - N_a = 0,490$$

d'où :

$$\Lambda_a = 50 \text{ mhos/cm.} \quad \text{et} \quad \Lambda_c = 48 \text{ mhos/cm.}$$

En opérant avec des solutions très diluées, on peut dire que la vitesse des ions est la même que pour une dilution infinie, si on admet que l'ion est constitué par une sphère assez grosse par rapport aux espaces intermoléculaires du milieu dans lequel il évolue.

Dans ce cas :

$$1 - N_a = \frac{\Lambda_{c\infty}}{\Lambda_\infty}$$

$$N_a = \frac{\Lambda_{a\infty}}{\Lambda_\infty}$$

et comme $\alpha = 1$:

$$v = \frac{\Lambda_{a\infty}}{F} \quad \text{et} \quad u = \frac{\Lambda_{c\infty}}{F}$$

Exemple : Soit $\text{ClK} \frac{N}{100}$ à 18° , $\Lambda = 130$ mhos/cm. :

$$\begin{aligned} 1 - N_a &= 0,496 \\ \Lambda_{a_0} &= 65,5 \text{ mhos/cm.} & \Lambda_{c_\infty} &= 64,5 \text{ mhos/cm.} \\ v &= 68 \times 10^{-5} \text{ cm./sec.} & u &= 67 \times 10^{-5} \text{ cm./sec.} \end{aligned}$$

3° *Autres méthodes de mesure des nombres de transport et de la vitesse absolue.* — Au lieu de suivre le nombre de transport des ions par des dosages chimiques suivant la méthode de Hittorf, Lodge en 1886 eut l'idée de suivre le déplacement de certains ions en utilisant les réactions visibles produites par l'ion au cours de son déplacement. C'est ainsi que l'ion chlore progresse dans un gel contenant un peu de sel d'argent en produisant un nuage dû à la formation d'un précipité de chlorure d'argent.

Whetham en 1893 suivait le déplacement d'ions colorés, mais les résultats obtenus ne coïncidaient pas toujours avec ceux obtenus par la méthode de Hittorf.

C'est alors que Steele en 1901, puis Mac Innes mirent au point une méthode de mesure des nombres de transport, en suivant le mouvement de certains ions par la variation de l'indice de réfraction, de part et d'autre d'une surface de séparation mobile obtenue à l'aide de solutions indicatrices. Les résultats obtenus de cette façon coïncident à peu près avec ceux obtenus à partir des nombres de transport par la méthode de Hittorf.

§ 2. — *HYDRATATION DES IONS.* — Les hypothèses d'Arrhénius n'expliquent pas certains résultats qui sont inattendus. C'est ainsi que les vitesses des cations alcalins augmentent avec le numéro atomique, c'est-à-dire lorsque le cation devient plus gros. Aussi la théorie d'Arrhénius est-elle complétée par celle de l'hydratation des ions. On peut admettre que les ions fixent autour d'eux un certain nombre de molécules d'eau qui sont attirées suivant les lois de Coulomb.

Il n'est pas impossible non plus que des forces d'origine chimique interviennent également. On peut expliquer la plus grande concentration en molécules d'eau autour de l'ion par la formation d'un composé défini — et cela résulte de la mesure du nombre de transport avec un solvant autre que l'eau.

Quoi qu'il en soit, comme c'est l'ensemble, ions-molécules d'eau qui se déplace sous l'action du champ électrique dans l'électrolyse, cette hypothèse permet de mettre en accord la formule de Stokes avec les vitesses des ions.

§ 3. — *CONCLUSION.* — Les théories de la dissociation électrolytique des solutions diluées et de l'hydratation des ions sont à la base de la

doctrine classique de l'électrolyse. Nous verrons, dans le chapitre suivant, comment les idées nouvelles de M. Jolibois sur l'électrolyse, qui s'appuient également sur ces deux théories permettent de donner des explications simples à de nombreux faits expérimentaux.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) E. DARMOIS. — *Leçons sur la conduite des électrolytes* (1929).
 - (2) S. GLASSTONE. — *Electrochimie des Solutions* (1936).
 - (3) J. PONSINET. — *Principes de l'Electrochimie* (1942.)
-

CHAPITRE II

NOUVELLES IDÉES SUR LE MÉCANISME DE L'ÉLECTROLYSE

Les deux hypothèses précédentes, la théorie d'Arrhénius et l'hydratation des ions, sont bien vérifiées par l'expérience, mais on peut leur reprocher leur manque de liaison. Elles expliquent en effet deux séries de faits, mais ce sont deux séries de faits d'un même phénomène, l'électrolyse, et on ne voit pas bien comment ces deux hypothèses se complètent.

M. Jolibois, en s'écartant des explications classiques a donné en s'appuyant toujours sur ces deux mêmes hypothèses, un nouveau mécanisme de l'électrolyse. Les raisonnements ont pour point de départ l'ensemble des hypothèses classiques et englobent tous les faits expliqués précédemment. Ils permettent même de trouver une solution élégante et logique à certaines expériences qu'on expliquait avant difficilement.

Nous rappellerons brièvement les idées de M. Jolibois au sujet de l'électrolyse.

§ 1^{er}. — CAS DES SELS. — D'après la théorie classique, lorsqu'on établit dans un voltamètre un champ électrostatique, les ions s'orientent et se déplacent suivant le signe de leurs charges. Comme la charge totale transportée par les anions est égale, au signe près, à celle transportée par les cations, il apparaît à la cathode une charge positive et à l'anode une charge négative qui sont neutralisées par une certaine quantité d'électricité. Les ions deviennent alors atomes neutres et se déposent aux électrodes. Là ils peuvent, soit rester dans le même état dans lequel ils ont été déposés, soit participer à des réactions secondaires en réagissant entre eux, sur l'eau de dissolution ou sur les électrodes.

Pour M. Jolibois, la décharge des ions se fait par un processus différent qui est toujours en accord avec les lois de Faraday (4) (5) (6).

Supposons par exemple que nous électrolysions de l'iodure d'argent, l'ion Ag^+ (fig. 3) entouré de molécules d'eau convenablement orientées (c'est-à-dire avec les ions OH^- près de l'ion Ag^+ et les ions H^+ à la périphérie) s'approche de la cathode mais l'ion Ag^+ ne peut

pas toucher la cathode puisqu'il en est protégé par les molécules d'eau. Au fur et à mesure que l'ion Ag^+ s'approche de la cathode, le champ électrique, entre l'ion Ag^+ et la surface de celle-ci, augmente; il en résulte que les molécules d'eau d'hydratation, situées entre la cathode et l'ion Ag^+ seront fortement orientées avec l'ion H^+ côté cathode.

Ce sont alors les molécules d'eau qui se rompent sous l'action du champ électrique et on a formation d'un ion H^+ et d'un OH^- .

L'ion H^+ se décharge immédiatement à la cathode en donnant de l'hydrogène atomique et l'ion OH^- se combine immédiatement avec l'ion Ag^+ pour former de l'hydroxyde d'argent neutre $(\text{OH})\text{Ag}$.

La réaction primaire dans l'électrolyse d'un sel correspond donc, à la cathode, à la mise en liberté d'hydrogène et à la précipitation d'un oxyde basique et non pas, comme dans la théorie classique, à la précipitation du métal.

Cette dernière est expliquée simplement par la réaction de l'hydrogène atomique sur l'oxyde. Il suffit pour cela d'être dans des conditions de dilu-

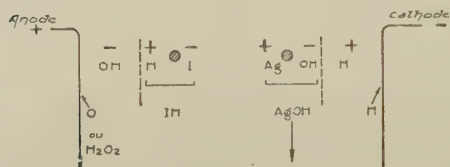
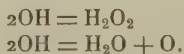


Fig. 3. — Décharge aux électrodes d'un cation et d'un anion.

tion et de $p\text{H}$ adéquates pour obtenir la réduction de l'oxyde.

C'est ainsi que l'électrolyse d'un sel de cuivre en solution diluée donne de l'oxyde hydraté, alors qu'en milieu acide on a un dépôt de cuivre et qu'avec un $p\text{H}$ moyen le précipité qui se dépose à la cathode est formé par de l'oxyde de cuivre.

À l'anode, l'ion I^- est de même protégé par une barrière de molécules d'eau orientées. Ces molécules d'eau se rompent sous l'action du champ électrique et on a formation d'un ion OH^- et d'un ion H^+ . L'ion OH^- se décharge immédiatement sur l'anode en donnant soit de l'eau oxygénée, soit de l'eau et un dégagement d'oxygène suivant les réactions :



Quant à l'ion H^+ restant, il se combine à l'ion I^- pour donner une molécule d'acide IH .

La réaction primaire dans l'électrolyse d'un sel correspond donc, à l'anode, à une formation d'eau oxygénée ou à un dégagement d'oxygène ou aux deux en même temps, et à une formation d'un acide.

Comme ce milieu est très oxydant, l'acide peut alors donner des peracides ou être détruit en donnant un dégagement du métalloïde, comme c'est le cas pour les halogènes.

En définitive, les réactions, autrefois appelées secondaires dans la théorie classique, deviennent les réactions premières avec ce nouveau mécanisme de l'électrolyse, tandis que les dépôts métalliques obtenus et les dégagements d'halogène ne sont que les résultats des réductions et oxydations ultérieures.

Dans la théorie classique, une électrolyse sans réactions secondaires sera par exemple l'électrolyse de chlorure de cuivre avec dépôt de cuivre et dégagement de chlore. Pour M. Jolibois, l'électrolyse la plus simple est, par exemple, celle du sulfate de potassium, avec, à la cathode, formation de potasse et dégagement d'hydrogène et, à l'anode, formation d'acide sulfurique et dégagement d'oxygène.

Ces idées s'appuient sur de nombreuses expériences que nous ne décrirons pas : électrolyse par étincelle, électrolyse avec électrodes d'eau distillée, réduction de divers sels par l'hydrogène atomique, électrolyse de l'azothydrate de sodium (7) (8) (9) (10) (11) (12) (13) (14) (15) (16) (17).

Nous les avons vérifiées à nouveau en électrolysant des acides et des bases, non pas en étudiant comme précédemment les produits formés ou déposés par le passage du courant, mais par les conséquences que l'on pouvait en tirer au sujet de la vitesse des ions.

§ 2. — CAS DES ACIDES ET DES BASES. — Pour les acides, l'étude du compartiment anodique et pour les bases, l'étude du compartiment cathodique rentrent dans le paragraphe précédent, mais les phénomènes que l'on peut observer dans le compartiment cathodique pour les acides et dans le compartiment anodique pour les bases sont différents, car les ions en question sont les ions H^+ et OH^- et sont les éléments constitutifs du solvant : l'eau.

Nous décrivons d'abord l'expérience suivante :

Soit un tube en U de 1 cm. de diamètre environ, avec deux électrodes de platine (fig. 4).

Si nous électrolysons avec une différence de potentiel constante un sel, tel que le sulfate de sodium (18), on constate que l'intensité du courant augmente avec le temps. Cela est dû au fait que la température de la solution augmente, donc que la résistance de la solution diminue, mais aussi au fait que l'on a formation à l'anode d'acide sulfurique et à la cathode, de soude, qui ont tous les deux une conductivité spécifique supérieure à celle du sulfate de sodium.

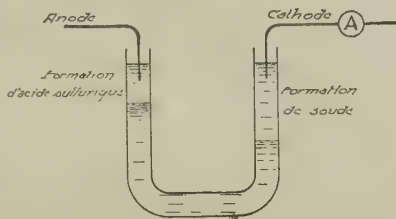


Fig. 4. — Electrolyse du sulfate de sodium.

Electrolysons maintenant une solution d'acide (acide sulfurique) par exemple, on constate que sous une différence de potentiel constante, l'intensité baisse et tend à s'annuler. La résistance de la solution augmente donc.

On peut se rendre compte que la diminution de la conductivité spécifique n'est pas identique tout le long du tube. La branche cathodique

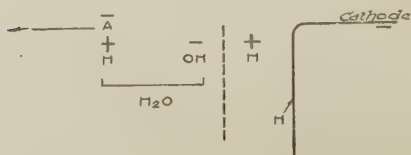


Fig. 5. — Décharge à la cathode d'un cation d'un acide fort.

« chauffe » et même si le courant est assez important, la solution entre en ébullition; cette branche seule augmente de résistance notablement.

Electrolysons, dans les mêmes conditions, une solution basique (par exemple de la soude). Sous une

différence de potentiel constante, l'intensité baisse et tend à s'annuler.

La branche anodique « chauffe » et entre en ébullition.

Reprenons alors les schémas utilisés précédemment pour l'électrolyse de l'iodure d'argent et considérons l'électrolyse d'un acide fort AH dissocié en ses ions A^- et H^+ (19); l'ion H^+ entouré de molécules d'eau se dirige vers la cathode (fig. 5). A son contact, une molécule d'eau se rompt et l'hydrogène de la molécule d'eau rompue se dégage. L'ion OH^- restant se combine alors avec l'ion H^+ de l'acide pour redonner de l'eau. Il s'ensuit donc qu'au bout de très peu de temps l'électrolyse à la cathode se produit par l'intermédiaire d'une couche d'eau. Cette dernière dégage à l'électrode autant d'ions H^+ qu'elle en reçoit de la solution, aussi le nombre d'ions H^+ reste-t-il constant dans la couche d'eau. Il en est de même du nombre d'ions A^- dans la solution, puisque les ions A^- et H^+ sont en nombre égal et que la couche ne gagne pas d'ions H^+ . Comme cet ion A^- se dirige vers l'anode avec sa vitesse (qui dépend de la température, de sa grosseur, de son hydratation et du champ électrique), il en résulte que la surface de séparation de la couche d'eau et de la solution acide se déplace avec la vitesse de l'ion A^- .

On peut faire un raisonnement analogue pour le compartiment anodique d'une électrolyse d'une base. Soit une base forte BOH dissociée en ses ions, B^+ et OH^- (fig. 6); l'ion OH^- entouré de ses molécules d'eau se dirige vers l'anode. A son contact, une molécule d'eau

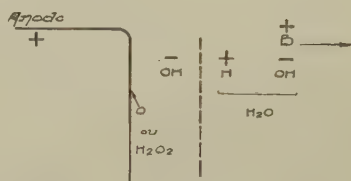


Fig. 6. — Décharge à l'anode d'un anion d'une base forte.

se rompt et l'oxydrile se décharge à l'anode en donnant un dégagement d'oxygène.

L'ion H^+ restant se combine alors avec l'ion OH^- de la base pour redonner de l'eau. Il s'ensuit donc que l'électrolyse se fait au bout de très peu de temps par l'intermédiaire d'une couche d'eau.

Cette dernière décharge à l'anode autant d'ions OH^- qu'elle en reçoit dans la solution, aussi le nombre d'ions OH^- reste-t-il constant dans la couche d'eau. Il en est de même du nombre d'ions B^+ dans la solution puisque les ions B^+ et OH^- sont en nombre égal et que la couche d'eau ne gagne pas d'ions OH^- . Comme cet ion B^+ se déplace avec une certaine vitesse, il s'ensuit que la *surface de séparation de la couche d'eau et de la solution basique se déplace avec la vitesse de l'ion B^+* .

Si l'on opère dans un tube cylindrique, le déplacement s'opère par couches parallèles et si la vitesse est constante, le déplacement observé est proportionnel au temps. Pour que la vitesse de l'ion reste constante pour une même température, il faut que le champ soit constant. Comme la concentration de la solution reste constante, si l'on se trouve assez loin du compartiment vers lequel l'ion se dirige (c'est le compartiment anodique pour les acides et cathodique pour les bases) il faut que l'intensité du courant reste constante.

On observe donc, dans les deux cas, un phénomène de cataphorèse (fig. 7) c'est-à-dire de transport de l'acide vers l'anode (ions A^- et H^+)

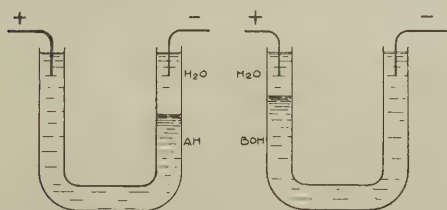


Fig. 7. — Cataphorèse des acides forts et des bases fortes.

et de transport de la base vers la cathode (ions B^+ et OH^-). Les ions H^+ et OH^- sont donc emmenés du côté opposé auquel ils devraient aller, d'après le signe de leur charge. Mais il faut remarquer que la cathode pour les acides (et l'anode pour les bases) ne plonge pas dans la solution acide ou

basique et que les ions H^+ (ou OH^-) qui se dégagent proviennent de la couche d'eau et non de l'acide (ou de la base). Ces constatations s'expliquent par le mécanisme proposé précédemment d'après l'hypothèse de l'hydratation des ions.

Ce phénomène peut être mis en évidence simplement dans un tube en U si le courant est assez intense. La couche supérieure se met en effet à chauffer davantage que le reste de la solution et les gaz qu'elle contient en dissolution se dégagent en bulles très petites, si bien qu'elles permettent de délimiter la couche parfaitement bien.

On peut observer aussi la formation de la couche avec un acide

coloré, par exemple avec de l'acide picrique, c'est ainsi que nous avons électrolysé une solution N/1 000 (fig. 8) dans un tube de 110 cm. de hauteur et de 3 cm. de diamètre.

Nous avons pu former en électrolysant cette solution pendant plusieurs jours avec un courant de quelques milliampères, une couche d'eau de plusieurs dizaines de centimètres de hauteur.

La couche supérieure observée est incolore tandis que la solution d'acide picrique qui se déplace lentement vers l'anode est jaune.

Soit H , la valeur du champ en volt/cm. que nous supposons constant pendant la durée de l'expérience, L le déplacement en centimètres de la couche d'eau pendant le temps t en secondes, la vitesse de l'ion par unité de champ est donnée par la relation :

$$\text{vit} = \frac{L}{t \times H} \text{ en cm./sec./volt.}$$



Fig. 8. — Cataphorèse de l'acide picrique.

§ 3. — CONCLUSIONS. — Les idées de M. Jolibois peuvent se résumer ainsi :

Dans l'électrolyse d'un sel, on a : à l'anode, dégagement d'oxygène ou formation d'eau oxygénée et formation d'un acide; à la cathode, dégagement d'hydrogène et formation d'un oxyde basique.

Dans l'électrolyse d'une base forte, on a à l'anode, formation d'une couche d'eau qui se déplace vers la cathode avec la vitesse du cation correspondant.

Dans celle d'un acide fort, on a à la cathode formation d'une couche d'eau qui se déplace vers l'anode, avec la vitesse de l'anion correspondant.

BIBLIOGRAPHIE

- (4) JOLIBOIS. — *C. R.*, **199** (1934), 706.
- (5) JOLIBOIS. — *C. R.*, **200** (1935), 1469.
- (6) JOLIBOIS. — *C. R.*, **215** (1942), 319.
- (7) JOLIBOIS. — *C. R.*, **202** (1936), 400.
- (8) JOLIBOIS et DE BECO. — *C. R.*, **202** (1936), 1496.
- (9) JOLIBOIS et BO-SUET. — *C. R.*, **203** (1936), 1497.
- (10) JOLIBOIS. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **71**, 73.
- (11) JOLIBOIS. — *Bull. Soc. Chim.*, **5** (1938), 1245.

- (12) DE BECO. — *C. R.*, **207** (1938), 623.
 - (13) DE BECO. — *C. R.*, **208** (1939), 797.
 - (14) DE BECO. — *Thèse Paris* (1939).
 - (15) JOLIBOIS. — *Helv. Chim. Acta*, **8**, II, 23.
 - (16) JOLIBOIS. — *C. R.*, **212** (1941), 981.
 - (17) JOLIBOIS et CLÉRIN. — *Bull. Soc. Chim.*, **9**, B 40 (1942).
 - (18) JOLIBOIS. — *C. R.*, **217** (1943), 135.
 - (19) JOLIBOIS. — *C. R.*, **215** (1942), 344.
-

CHAPITRE III

NOUVELLES MÉTHODES DE MESURES DE LA VITESSE DES IONS

Puisque la cataphorèse des acides forts et des bases fortes se fait avec la vitesse de l'anion et du cation correspondant, il est donc possible de mesurer la vitesse des ions en partant de ce principe, si on peut repérer le déplacement de l'acide et de la base dans leur cataphorèse.

La couche d'eau qui se forme est séparée de l'électrolyte par une surface sensiblement plane lorsqu'on opère dans un tube cylindrique et on peut noter son passage devant des sondes en fil de platine soudées perpendiculairement à l'axe du tube. Le passage de la surface de séparation de l'eau et de l'électrolyte devant les sondes est constaté électriquement (20) (21).

A courant constant, tant que deux sondes consécutives plongent dans l'électrolyte dont la concentration reste la même, leur différence de potentiel ne varie pas. Dès que la couche aqueuse, beaucoup plus résistante, atteint l'une des sondes, la différence de potentiel se met à augmenter et on peut ainsi noter l'époque du passage de la couche devant la sonde.

L'objet de ce travail consiste en la reprise et la mise au point de cette nouvelle méthode de mesure d'ions.

Nous avons recommencé les premières expériences relatives aux acides forts et bases fortes en les complétant le cas échéant. Nous avons également élargi le champ des mesures en étudiant au moyen d'artifices simples les acides et bases faibles et à titre d'application à un problème de chimie, la polymérisation des divers acides phosphoriques.

§ 1^{er}. — DÉTAIL DES MÉTHODES EMPLOYÉES. — 1^o *Appareil à deux sondes*. — Considérons un tube cylindrique vertical (fig. 9) de 1 cm. de diamètre par exemple avec deux sondes AB constituées par un fil de platine tendu horizontalement perpendiculairement à l'axe du tube, et électrolysons la solution à intensité constante à l'aide de deux électrodes, avec un courant de sens convenable, suivant que la solution est un acide fort ou une base forte.

Le champ reste constant et la couche descend lentement dans le tube. Quand la couche est entre la première et deuxième sonde, la différence de potentiel augmente puisque la conductivité spécifique de la couche est inférieure à celle de la solution. Enfin, lorsque la

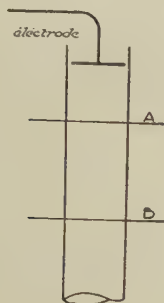


Fig. 9. — Mesure de la vitesse des ions avec deux sondes.

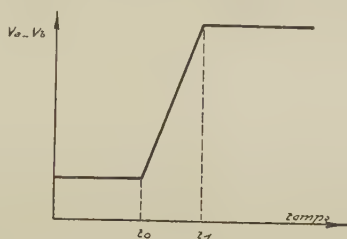


Fig. 10. — Différence de potentiel $V_a - V_b$ en fonction du temps.

couche d'eau a dépassé la deuxième sonde, la différence de potentiel est à nouveau constante :

Soit λ la conductivité spécifique de la solution en mhos/cm.,

λ_0 celle de la couche d'eau,

$V_a - V_b$ la différence de potentiel entre les deux sondes AB en volts,

I , l'intensité du courant en ampères,

H , l'intensité du champ en volts/cm.,

L , la distance des sondes AB en centimètres,

s , la section du tube en centimètres carrés,

V_{it} , la vitesse de l'ion pour 1 volt/cm.

La vitesse de déplacement de la couche est donc $V_{it} \times H$.

Supposons que la couche atteigne la première sonde A au temps t_0 secondes et B au temps t_1 secondes.

Au temps $t < t_0$:

$$V_a - V_b = \text{constante} = \frac{I}{\lambda s} L.$$

Au temps t : $t_0 < t < t_1$:

$$\begin{aligned} V_a - V_b &= I \left[\frac{V_{it} \times H(t - t_0)}{\lambda_0 s} + \frac{L - (V_{it} \times H)(t - t_0)}{\lambda s} \right] \\ &= \frac{I}{s} \left[V_{it} \times H(t - t_0) \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right) + \frac{L}{\lambda} \right]. \end{aligned}$$

Au temps $t > t_1$:

$$V_a - V_b = \text{constante} = \frac{IL}{\lambda_0 s}$$

et :

$$t_1 - t_0 = \frac{L}{V_{it} \times H}.$$

La courbe de la différence de potentiel est donc la suivante (fig. 10).

Connaissant $(t_1 - t_0)$ et L on en déduit : $V_{it} \times H$. Or H est égal à $\frac{V_a - V_b}{L}$ au temps $t - t_0$ et :

$$V_{it} = \frac{L^2}{(t_1 - t_0)(V_a - V_b)}.$$

Exemple : Comme exemple nous citerons l'électrolyse d'une solution d'acide chlorhydrique N/4 000 environ (fig. 11). La courbe obser-

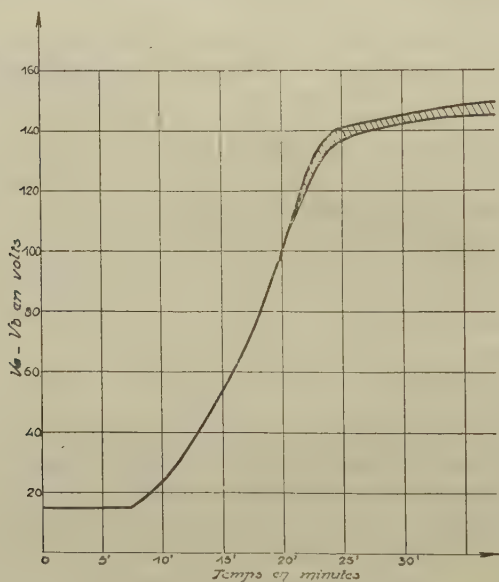


Fig. 11. — Courbe obtenue avec ClH N/4 000. $I = 0,344$ mA.

vée n'offre pas la rigidité de la courbe théorique, mais l'allure générale est conservée.

Nous verrons plus loin dans quelles conditions nous l'avons obtenue et comment l'améliorer pour pouvoir calculer la vitesse de l'ion Cl.

2° *Appareil à trois sondes.* — L'examen de la courbe précédente nous montre que le passage à la première sonde A peut être repéré avec

plus de précision que le passage à la deuxième sonde B. Nous pouvons améliorer la méthode en employant un tube cylindrique vertical (fig. 12) muni de trois sondes ABC. Le passage de la couche à la sonde A sera repéré en mesurant la différence de potentiel entre les sondes A et B et en notant l'époque t_0 du point anguleux observé ; le passage à la sonde B en mesurant la différence de potentiel entre les sondes B et C et en notant l'époque t_1 .

Les courbes que l'on doit observer ont l'allure théorique suivante (fig. 13).

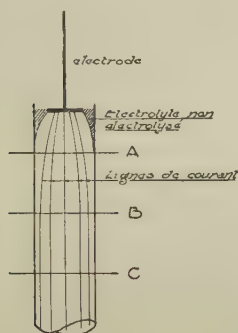


Fig. 12. — Mesure de la vitesse des ions avec sondes ABC.

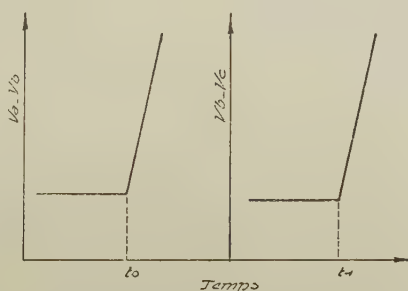


Fig. 13. — Différence de potentiel $V_A - V_B$ et $V_B - V_C$ en fonction du temps.

En réalité les points anguleux ne sont pas si nets, ce qui est mis en évidence par des enregistrements photographiques (fig. 14).

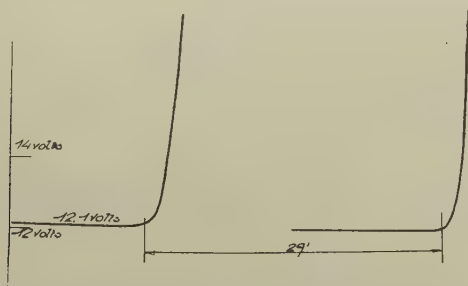


Fig. 14. — Courbes obtenues avec HoNa N/500 $I = 0,6 \text{ mA}$ 17° (Enregistrement photographique) $v = 45,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm./sec./volt}$ à 18° .

3° Conditions à réaliser. — Théoriquement les deux méthodes sont aussi bonnes ; nous allons montrer cependant que la seconde est seule possible.

L'application de la formule $Vit = \frac{L^2}{(t_1 - t_0)(V_a - V_b)}$ nécessite d'abord une intensité constante. De plus, il ne faut pas que l'appareil de mesure que l'on place entre les sondes dérive une partie du courant.

Ainsi, l'électrolyse précédente d'acide chlorhydrique N/4000 (fig. 11) a été faite avec une intensité constante de 0,344 mA. La différence de potentiel entre les sondes AB qui était au début de l'expérience de 15 volts est passée en fin d'expérience à 140 volts. Le voltmètre employé était un millivoltmètre Siemens à cadre, suspendu par un fil de torsion donnant 20 millivolts pour toute la graduation. Sa résistance interne est de 750 ohms ; nous avons mis en série 7,5 mégohms de telle sorte qu'il indiquait de 0 à 200 volts. Au début de l'expérience, le courant dérivé était de $\frac{15}{7,5} = 2$ microampères, soit 0,6 o/o du courant total.

Mais en fin de l'expérience, il était devenu $\frac{140}{7,5} = 18,5$ microampères, soit 5,5 o/o du courant total. De plus, il est à craindre une polarisation des sondes qui amène des erreurs dans la mesure de la différence de potentiel initiale ($V_a - V_b$) et de là dans le calcul de la vitesse. Nous avons bien opéré également avec un électromètre pour éviter d'avoir un courant dérivé ; malheureusement l'appareil à quadrants Beaudoin que nous employons a une sensibilité beaucoup trop grande pour indiquer des différences de potentiel variant de 10 volts à 200 volts.

Au contraire, la méthode des trois sondes, lorsque les distances ab et bc sont à peu près égales, donne des indications à l'électromètre, situées dans la même région que l'échelle.

C'est ainsi que pour HoNa N/500 (fig. 14) nous avons trouvé :

$$t_1 - t_0 = 29'.$$

Comme $ab = 3,05$ cm. :

$$V_a - V_b = 12,1 \text{ v.}$$

On en déduit : $Vit \text{ de } Cl^+ = 44,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm./sec./volts à } 17^\circ \text{ centigrades.}$

§ 2. — DOMAINE DES CONCENTRATIONS UTILISABLES. — Les vitesses des ions étant de l'ordre de 5 microns par seconde pour un champ de 1 volt/cm., pour avoir un déplacement de 3 cm. en 15 minutes, le champ doit être de 5 volts/cm. Comme d'autre part, la vitesse des ions dépend de la température et croît environ de 2 o/o par degré, il faut que l'effet Joule soit négligeable, non seulement dans l'électro-

lyte, mais aussi dans la couche d'eau pour éviter les phénomènes de convection. Aussi le courant maximum à admettre pour un tube de 1 cm. de diamètre est de l'ordre de 1 millampère.

Si l'on veut avoir un champ de 5 volts/cm. pour un courant de 1 millampère, la concentration de l'électrolyte doit être de 1/500 ou 1/1000 normale.

La quantité de chaleur dégagée par effet Joule est proportionnelle à $\frac{V^2}{R}$. Elle est d'autant plus faible que la concentration est plus faible, aussi, il semble qu'on ait intérêt à augmenter la dilution.

Il n'en est rien, car la couche d'eau pure qui se forme n'est pas en réalité de l'eau pure, mais est constituée par une solution de l'électrolyte étudié à une concentration beaucoup plus faible. Les points anguleux observés sont d'autant plus nets et les mesures d'autant plus faciles que la différence entre les conductivités spécifiques de la solution et de la couche est plus grande.

La couche d'eau qui se forme présente une faible concentration parasite parce qu'une faible partie de l'électrolyte reste fixée sur les parois du tube. Le champ électrique est théoriquement nul le long des parois, aussi les ions qui s'y trouvent se déplacent-ils avec une vitesse plus lente pour ne pas dire nulle. On peut également admettre un phénomène de diffusion malgré que la couche d'eau qui a une densité inférieure à celle de la solution étudiée se forme à la partie supérieure du tube. De plus, les lignes de courant n'intéressent pas au voisinage de l'électrode toute la solution, aussi les portions non électrolysées par suite de leur densité descendent dans le tube et viennent perturber la couche d'eau pure qui se forme (fig. 12).

Reconsidérons la cataphorèse de l'acide chlorhydrique par exemple.

Soit L le déplacement de la couche de A à B dans le temps t ; H le champ, η le nombre d'équivalents par centimètre cube, λ la conductivité spécifique, Λ la conductivité équivalente, I l'intensité, F l'équivalent électrochimique.

La vitesse de la couche pour un champ de 1 volt/cm. est :

$$V_{it} = \frac{L}{Ht}.$$

Avec :

$$H = \frac{V_a - V_b}{L} = \frac{IL}{\lambda s L}.$$

par application de la loi d'Ohm d'où :

$$V_{it} = \frac{L\lambda s}{It}$$

Si la couche est bien formée par de l'eau pure, $Ls\eta$ représente dans

le phénomène de Hittorf la perte cathodique et $\frac{M}{F}$ la perte totale en équivalents-grammes ; d'où :

$$\text{Vit} = \frac{p_c}{p_t} \times \frac{\Lambda}{F}$$

comme $\frac{p_c}{p_t} = \frac{\Lambda_a}{\Lambda} = \frac{vF}{\Lambda_\infty}$ si le coefficient de dissociation est égal à 1 : v désignant la vitesse de l'anion ; il vient

$$\text{Vit} = v.$$

Nous retrouvons donc ce résultat que la couche se déplace avec la vitesse de l'anion.

Si la couche d'eau au contraire est constituée par l'électrolyte à la concentration η' on a dans ce cas :

$$p_c = Ls(\eta - \eta') = Ls\left(1 - \frac{\eta'}{\eta}\right)$$

d'où :

$$\text{Vit} = \frac{p_c \times \Lambda}{p_t \times F \times \left(1 - \frac{\eta'}{\eta}\right)} \quad \text{et} \quad v = \text{Vit} \times \left(1 - \frac{\eta'}{\eta}\right).$$

Pour que la couche d'eau se déplace avec la vitesse de l'ion, il faut que $\frac{\eta'}{\eta}$ soit égal à zéro.

Comme nous opérons avec des solutions diluées d'acide et de bases fortes, on peut admettre que la conductivité équivalente est la même pour les concentrations η et η' , donc le rapport $\frac{\eta'}{\eta}$ est égal au rapport $\frac{\lambda' - \lambda_0}{\lambda - \lambda_0}$ des conductivités spécifiques ; λ_0 étant la conductivité de l'eau distillée employée.

En définitive, nous opérons avec un faible courant pour éviter que la température augmente.

Les expériences d'autre part étant faites à la température ambiante, sans thermostat à température fixe (étant donné les difficultés qu'il aurait fallu surmonter, pour isoler parfaitement les sondes) les résultats seront ramenés à 18° en corrigeant les mesures de 2 o/o par degré.

Exemple : Une solution d'acide sulfurique N/1000 a donné les résultats suivants :

$$t = 14' 3/4.$$

$$V_a - V_b = 14,60 \text{ v.}$$

$$\text{Température } 18^{\circ}5.$$

$$L = 3,05 \text{ cm.}$$

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{1}{56} \text{ d'où } \frac{\eta'}{\eta} = \frac{1}{175}.$$

Donc :

Vit à $18^{\circ} = 70 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt et $v_{so}^4 = 70,5 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18° .

§ 5. — PASSAGE DU COURANT DANS LA COUCHE D'EAU. — Considérons l'électrolyse d'un acide fort. La théorie proposée par M. Jolibois explique le passage du courant dans la couche d'eau par la rupture de toutes les molécules d'eau situées entre la surface de séparation eau acide et la cathode, et leur reconstitution à partir des ions voisins.

La théorie classique ne voit dans la couche d'eau que le résultat de l'épuisement de la branche cathodique par suite du départ de l'ion acide. L'électrolyse de l'ensemble devient donc la somme de deux électrolyses. La première est celle de l'acide avec « dégagement » de l'anion à l'anode et d'hydrogène à la surface de séparation eau acide.

La seconde est celle de la couche d'eau avec dégagement d'un OH^- à la surface de séparation et d'hydrogène à la cathode.

Les ions H^+ et OH^- qui se dégagent ainsi à la surface de séparation se recombinent en donnant de l'eau.

On arrive donc au même résultat, toutefois il faut admettre dans la théorie classique que l'épuisement du compartiment cathodique se fait par l'intermédiaire d'une couche d'eau.

§ 6. — ÉTUDE DU COMPARTIMENT ANODIQUE DANS LE CAS DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. — Il semble qu'on pourrait appliquer aux ions Cl^- et H^+ du côté anodique le même calcul que nous avons fait précédemment (p. 21) pour ces mêmes ions du côté de la cathode puisque d'après la théorie classique le chlore doit se dégager à l'anode.

On atteindrait ainsi la vitesse de l'ion H^+ en observant le passage d'une courbe d'eau devant les sondes placées dans la branche anodique.

L'expérience montre au contraire que la solution se concentre à l'anode alors qu'on devrait observer le contraire.

Nous avons retrouvé ce même résultat avec l'acide sulfurique. Mais ce n'est pas étonnant dans ce cas, puisque d'après la théorie classique on observe à l'anode une réaction secondaire qui reconstitue l'acide.

§ 7. — CONCLUSION. — Il semble *a priori* que cette méthode s'apparente à celle de Lodge, Whetham, Steele et Mac Innes dont nous avons dit quelques mots précédemment. Il y a une différence fondamentale

puisque l'on opère sans gel, sans solutions indicatrices, sans artifices et que la couche d'eau que l'on repère se forme dans le processus normal de l'électrolyse. De plus, nous exécutons nos expériences avec des solutions beaucoup plus diluées; d'autre part, à courant constant, on peut atteindre directement la vitesse absolue des ions.

BIBLIOGRAPHIE

(20) JOLIBOIS. — *C. R.* **212** (1941), 858.

(21) JOLIBOIS. FER et LATEULADE. — *C. R.*, **213** (1941), 993.

CHAPITRE IV

APPAREILLAGE ET MODE OPÉRATOIRE

§ 1^{er} — APPAREILLAGE. — Schématiquement, l'appareil se compose d'un générateur de courant continu, de l'appareil électrolyseur et des instruments de mesures. Mais, comme nous avons vu que le courant devait être constant, alors qu'il tend à s'annuler par suite de l'augmentation de résistance de la solution, nous avons mis au point un appareil régulateur d'intensité, placé dans le circuit en série avec l'appareil électrolyseur.

1° *Générateur de courant continu.* — Le générateur doit fournir une tension élevée puisque la résistance de l'électrolyte augmente considérablement lorsque la couche d'eau pure se forme. Il est constitué (fig. 15) par un transformateur 130 volts, 2 fois 3000 volts qui fournit un courant haute tension alternatif dont on redresse les deux alternances au moyen de deux kénotrons.

Le courant du secteur (110 volts alternatif) passe donc par les appareils de transformation suivants :

D'abord, un alternostat Ferrix monté en auto-transformateur pouvant fournir, par un réglage manuel, toutes les tensions de 0 à 150 volts.

Un transformateur haute tension qui comporte deux enroulements 3000 volts et dont le primaire est relié à l'alternostat.

Le courant alternatif ainsi produit est redressé dans deux valves kénotrons dont les plaques sont reliées aux extrémités de l'ensemble des enroulements secondaires. Le pôle +, haute tension du courant continu est donc au filament des kénotrons et le pôle — au point milieu du transformateur.

Entre ces bornes est montée une cellule de filtrage constituée par

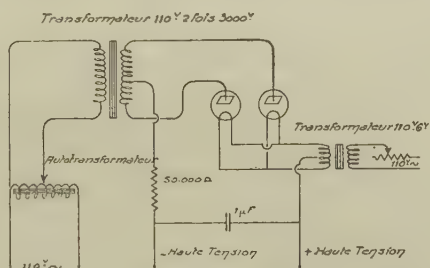


Fig. 15. — Générateur du courant continu haute tension.

une résistance de 50 000 ohms environ et un condensateur de 1 microfarad isolé à 10 000 volts.

Le chauffage des filaments, qui sont montés en parallèle, se fait par l'intermédiaire d'un petit transformateur 110 volts, 6 volts pouvant débiter 5 ampères, isolé pour la haute tension. Sur le primaire est placé un rhéostat de réglage.

2° *L'appareil électrolyseur.* — Après quelques tâtonnements,

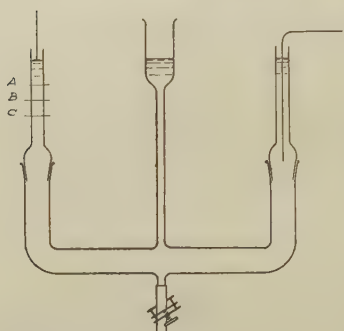


Fig. 16 — Appareil électrolyseur.

l'appareil électrolyseur a été constitué par un tube en U de 26 mm. de diamètre, comportant à ses extrémités deux rodages normalisés. Les deux rodages sont surmontés de deux tubes cylindriques de 10 mm. de diamètre. L'un d'eux porte les trois sondes ABC et dans l'autre plonge simplement une électrode en fil de platine (fig. 16).

Le remplissage se fait par l'intermédiaire d'un tube médian comportant un entonnoir et la vidange par un tube inférieur muni d'un tube de caoutchouc avec pince de Mohr.

Nous avons utilisé diverses sortes de tubes dont les principaux sont les suivants (fig. 17) :

a) *Tube n° 1.* — Les premières expériences ont été faites dans ce tube de 9 mm. de diamètre intérieur et de 75 mm. de hauteur, il comportait deux sondes AB distantes de 28,8 mm.

Les deux sondes sont en zig-zag dans un plan horizontal et sont faites en fil de platine de 4/10 de millimètre. Le tube est raccordé à un flacon tubulé de 500 cm³ et la troisième sonde est constituée par l'électrode C.

b) *Tube n° 4.* — Ce tube est analogue au précédent ; il a 10 mm. de diamètre intérieur et comporte deux sondes AB en zigzag, distantes de 31,5 mm. mais il est monté sur un flacon de 2 litres au lieu de 500 cm³.

c) *Tube n° 6.* — Ce tube s'adapte à l'appareil électrolyseur précédemment décrit (fig. 16). Il a 10 mm. de diamètre intérieur et comporte deux sondes horizontales et droites, ces deux sondes sont distantes de 19,8 mm.

d) *Tube n° 7.* — C'est avec ce tube que nous avons fait la presque totalité des mesures. Ce tube s'adapte à l'appareil électrolyseur. Il a 10,5 mm. de diamètre intérieur et comporte trois sondes : ABC en platine de 2/10 de millimètre, la distance L entre les deux sondes AB est 30,5 mm. et la distance L' entre les deux sondes BC est 28,7 mm.

e) *Tube n° 9.* — Il est analogue au précédent, mais les trois sondes sont en zigzag et en fil de 4/10 de millimètre de diamètre. Le tube a 10 mm. de diamètre intérieur, $L = 28,8$ mm. et $L' = 28,5$ mm.

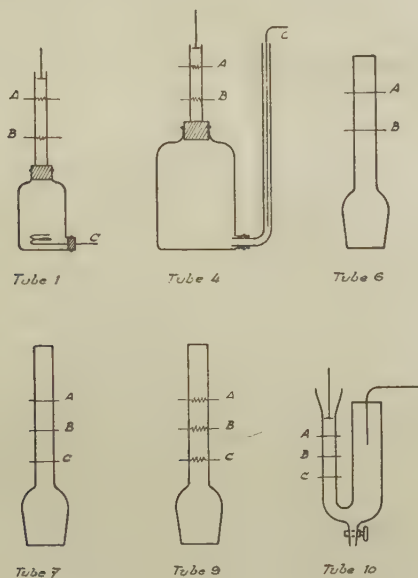


Fig. 17. — Tubes employés.

f) *Tube n° 10.* — Ce tube a été utilisé pour des expériences faites avec de l'eau bidistillée ; son volume est faible, 60 cm^3 au lieu de 240 cm^3 comme les précédents. Le tube portant les sondes a 10 mm. de diamètre intérieur. Les trois sondes sont constituées par des fils droits de 4/10 de millimètre de diamètre : $L = 21,3$ mm. et $L' = 21,5$ mm.

3° *Régulateur d'intensité.* — Il sert à maintenir un courant constant dans l'appareil électrolyseur, malgré son augmentation de résistance et malgré les irrégularités de la tension du secteur. Au lieu d'envisager une solution mécanique par un moteur électrique entraînant un rhéostat pour compenser l'augmentation de résistance, comme l'ont fait Mac Innes et ses collaborateurs (22) nous avons utilisé, étant donné les faibles courants employés, une lampe de récepteur de T. S. F. pour stabiliser le courant : c'est une lampe penthode pour haute fréquence (HP 4 100) qui agit, d'une part parce que sa résistance interne est grande (2 mégohms) ce qui, en valeur relative, diminue la variation de résistance de l'appareil électrolyseur par rapport à la résistance

totale de tout le circuit, et d'autre part, par la polarisation automatique de la grille de commande au moyen d'une résistance cathodique.

Nous allons donner quelques détails sur ce montage.

La lampe comporte un filament autour duquel se trouve la cathode. Entre la cathode et la plaque (ou anode) sont placés la grille de commande et un écran.

Les caractéristiques normales de cette lampe sont :

Chauffage : 4 volts 1 ampère.

Tension plaque maxima : 200 volts.

Tension écran maxima : 100 volts.

Polarisation de la grille : — 2 volts.

Pente : 3 milliampères/volts.

Résistance interne : 2 mégohms.

Courant plaque : 3 milliampères.

Lorsqu'on opère avec une tension écran fixe, les courbes donnant en ordonnée l'intensité du courant plaque I_A en fonction du potentiel plaque V_A par rapport à la cathode, pour des polarisations de grille V_{g1} différentes, présentent un faible coefficient angulaire à partir de 150 volts environ. Ce faible coefficient angulaire correspond à la grande résistance interne R_i de la lampe (fig. 18) :

$$\frac{dI_A}{dV_A} = \frac{1}{R_i}$$

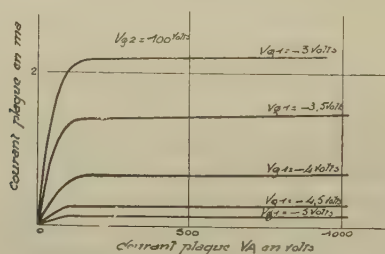


Fig. 18. — Courant plaque en fonction du potentiel plaque.

A tension écran fixe pour une tension plaque de 200 à 600 volts le courant plaque est donc fonction à peu près uniquement de la polarisation de la grille de commande. C'est donc par la polarisation de cette grille que nous pouvons régler le courant qui passe dans le circuit et cela indépendamment de la tension-plaque lorsque celle-ci oscille entre 200 et 600 volts.

Le montage est le suivant (fig. 19). Le courant arrive à la plaque venant du générateur haute tension. A la cathode est reliée une résistance variable au curseur de laquelle sont reliés la connexion de la

grille de commande et le milliampèremètre. Le circuit se ferme ensuite sur le générateur haute tension par l'appareil électrolyseur.

La grille est ainsi reliée par rapport à la cathode à un potentiel négatif que l'on peut faire varier, ce qui permet de régler l'intensité du courant dans le circuit.

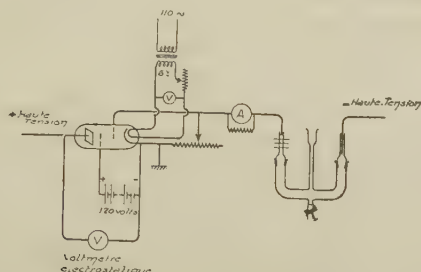


Fig. 19. — Régulateur d'intensité (cas des bases).

L'écran est porté à un potentiel de 120 volts par rapport à la cathode par une petite batterie d'accumulateurs au fer-nickel pouvant débiter 100 milliampères.

Le filament est chauffé à l'aide d'un transformateur 110 volts 6 volts. Sur le secondaire est placée une résistance variable de quelques ohms pour pouvoir régler la tension du filament qui doit être de 4 volts.

Un voltmètre électrostatique est placé entre la cathode et la plaque

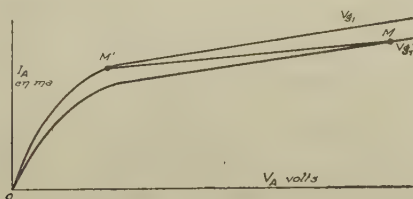


Fig. 20. — Régulation de l'intensité.

pour contrôler la différence de potentiel qui doit être maintenue en cours d'expérience entre 200 et 600 volts.

Lorsque le courant tend à baisser la polarisation de la grille diminue et le courant-plaque tend à augmenter. Il s'ensuit donc une régulation et l'intensité reste constante.

Considérons le faisceau de courbes donnant le courant plaque I_a en ordonnée, en fonction de la tension plaque V_a en abscisse suivant les diverses valeurs de la polarisation de la grille (fig. 20).

Si on suppose que les portions de courbes qui nous intéressent sont des droites, on a :

$$I = a + SV_{g_1} + \frac{V_a}{R_i},$$

a étant une constante,

S , la pente de la lampe en milliampères par volt,

R_i , la résistance interne,

K , le coefficient d'amplification de la lampe qui est égal à $S \times R_i$,

V_{g_1} , la polarisation de la lampe en volts,

V_a , la tension-plaque en volts,

Si V est la tension du générateur à haute tension,

ρ la résistance variable de polarisation,

X les résistances extérieures comprenant notamment l'appareil électrolyseur,

on a les relations suivantes :

$$V = I(X + \rho) + V_a,$$

$$V_{g_1} = -I\rho. \text{ Si } \rho \text{ est fixe il vient en différenciant :}$$

$$dV = IdX + (X + \rho)dI + dV_a,$$

$$dV_{g_1} = -\rho dI,$$

$$dI = SdV_{g_1} + \frac{dV_a}{R_i};$$

d'où :

$$dI = \frac{dV}{R_i} - \frac{IdX}{R_i} - dI \left(\frac{X + \rho}{R_i} + S\rho \right)$$

$$\frac{dI}{I} = \frac{dV}{I(R_i + X + \rho + K\rho)} - \frac{dX}{R_i + X + \rho + K\rho}.$$

a) Si X varie, par exemple, en augmentant de valeur :

$$\frac{dI}{I} = - \frac{dX}{R_i + X + \rho(K + 1)}$$

alors que sans régulateur d'intensité on aurait :

$$\frac{dI}{I} = - \frac{dX}{X}.$$

b) Si la tension du secteur varie, on a alors :

$$\frac{dI}{dV} = \frac{1}{R_i + X + (1 + K)}$$

alors que sans régulateur, on aurait :

$$\frac{dI}{dV} = \frac{1}{X}.$$

Application numérique :

Si $I = 1$ milliampère,

$X = 10^5$ ohms,

$\rho = 4\,000$ ohms — pour avoir une polarisation de l'ordre de 4 volts.

Comme $K = 5\,000$:

$$\frac{dI}{I} = - \frac{dV}{22 \times 10^6}$$

$$\frac{dI}{dV} = \frac{1}{22 \times 10^6}.$$

La régulation est parfaite théoriquement et excellente pratiquement. Nous avons constaté que si on met une résistance variable de 0 à 1 mégohm dans le circuit, l'intensité ne varie pas de plus de 0,5 o/o.

Le point de fonctionnement situé en M sur le faisceau de courbe se déplace, lorsque X croît, en M' sur la courbe correspondant à la polarisation $V_{g'1} = V_{g1} - \varepsilon$ (fig. 20).

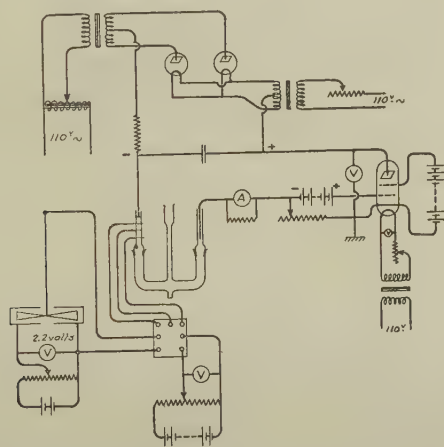


Fig. 21. — Montage définitif (cas des acides).

On peut encore améliorer la régulation en ajoutant, entre la grille et la résistance variable, une f. e. m. par exemple de 120 volts constituée par une petite batterie d'accus au fer-nickel (fig. 21). Le pôle positif de la batterie étant relié à la grille. On augmente de cette façon la résistance cathodique ρ , aussi pour une même variation de l'intensité du courant la variation de la polarisation de la grille est plus grande.

Pour que l'intensité soit stable, il faut que la résistance cathodique soit bien fixe, puisqu'il suffit d'une variation d'un dixième de volt à

la grille pour amener une variation de l'intensité du courant-plaque de 0,3 mA. Les résistances sont des résistances bobinées et leur somme peut varier de 0 à 1 mégohm par 10 ohms.

4° *Appareils de mesure et de contrôle.* — Le courant est mesuré par un milliampèremètre placé dans le circuit en série après l'appareil électrolyseur. C'est un millivoltmètre Siemens à cadre mobile et fil de torsion. La graduation entière comporte 200 divisions et correspond à 20 millivolts. Sa résistance intérieure est de 750 ohms. On l'utilise en milliampèremètre en le shuntant extérieurement par une boîte de résistance (AOIP) à fiches de 41 110 ohms.

Dans les premières expériences qui ont été faites, nous avons mesuré la différence de potentiel entre les sondes A et B par un millivoltmètre identique au précédent. On place, en série, 7,5 ou 15 mégohms pour pouvoir mesurer 200 ou 400 volts maximum. Nous avons vu précédemment (p. 20) pourquoi il était nécessaire de rejeter une telle méthode à cause du courant dérivé. Nous l'avons remplacé par un électromètre à quadrants Beaudoin. Le fil de torsion a 60 cm. de long et est constitué par un fil de bronze laminé de 4/100 de millimètre de diamètre. Le montage utilisé est indiqué sur la figure 21.

Les sondes sont reliées, l'une à l'aiguille, l'autre à une paire de quadrants. L'autre paire de quadrants est mise par rapport à la première à un potentiel fixe lorsqu'on a choisi la sensibilité que l'on veut donner à l'appareil. Pour faire ce réglage de sensibilité, on utilise un potentiomètre dans lequel débite une petite batterie au fer-nickel constituée dans le cas présent par trois lignes parallèles de deux éléments mis en série.

La lecture se fait sur une règle graduée en verre dépoli, par la méthode de Poggendorf. La distance de la règle au miroir est de 1 m. On vérifie que les déplacements du spot sont proportionnels aux différences de potentiel entre l'aiguille et la première paire de quadrants. Pour avoir un déplacement sur l'échelle graduée de 2 cm. par volt, la différence de potentiel entre les deux paires de quadrants doit être de 2,2 v.

5° *Mise en marche de l'appareil.* — Elle comporte les manipulations suivantes :

- a) remplissage de l'appareil électrolyseur,
- b) allumage du filament des kénotrons, de la penthode et de la lampe de l'électromètre,
- c) réglage de l'électromètre, c'est-à-dire, comme nous le verrons plus loin, étalonnage de l'échelle graduée après avoir établi la différence de potentiel entre les deux paires de quadrants,
- d) mise sous tension de l'écran de la penthode et du générateur haute tension. Réglage de l'intensité du courant par la résistance cathodique.

Pendant tout le temps de l'expérience, il suffit de veiller à ce que la tension-plaque ne tombe pas au-dessous de 200 volts, mais reste comprise entre 200 et 600 volts. Ce réglage se fait par l'alternostat.

§ 2. — MODE OPÉRATOIRE. — La vitesse de la couche est donnée par la formule : $V_{it} = \frac{L^2}{(t_1 - t_0)(V_a - V_b)}$ et elle correspond à la vitesse de l'ion étudié si $\frac{\lambda'}{\lambda}$ est petit, ce qui est le cas pour les solutions N/500 ou N/1 000.

Nous utilisons uniquement la méthode de trois sondes.

La distance L est mesurée au comparateur, une fois pour toutes. Pour que les lectures soient plus faciles, car la soudure des sondes déforme le tube, nous l'avons rempli avec de l'essence de térébenthine. Son indice est en effet très proche de celui du verre et cela permet de faire des visées très nettes.

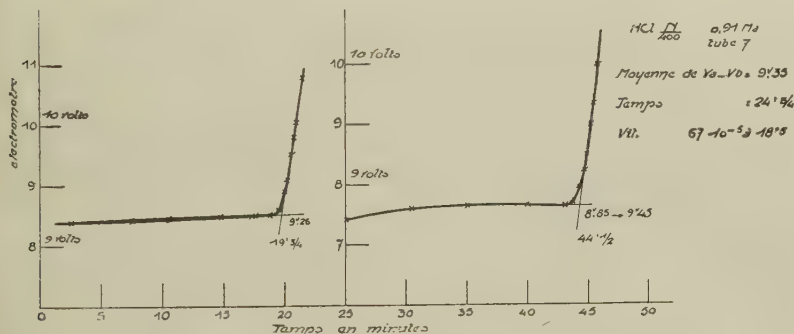


Fig. 22. — Vitesse de l'ion Cl^- .

Les courbes sont tracées sur du papier millimétré; en abscisse nous portons le temps; comme échelle nous avons pris 4 mm. par minute. En ordonnée nous portons les indications de l'électromètre, 1 cm. de l'échelle graduée du spot pour 2 cm. sur l'axe des ordonnées, ce qui correspond donc à 1 volt par 4 cm. en ordonnée. Le temps est repéré au moyen d'un chronomètre à secondes et on construit la courbe, point par point. On observe dans le tracé un arrondi lorsque la couche passe devant les sondes, comme on peut le voir sur les enregistrements photographiques (fig. 14), mais comme les courbes correspondantes aux deux sondes sont à peu près parallèles, on repère avec exactitude les époques t_1 et t_0 en menant les tangentes aux diverses portions de courbes et en repérant leur intersection.

Nous donnerons comme exemples les courbes relevées avec : ClH N/1 000 (tube 7) intensité 0,91 mA (fig. 22) et $\text{SO}_4\text{H}_2 \text{ N/4 000}$ (tube 9) intensité 0,320 mA (fig. 23).

Comment déterminer la différence de potentiel ? c'est la question la plus délicate et les auteurs de la méthode de la couche mobile l'avaient déjà signalée.

Nous avons employé plusieurs méthodes :

a) Les premières expériences ont été faites dans le tube 1 (fig. 17). La différence de potentiel entre AB puis entre BC est prise à l'aide du millivoltmètre Siemens. Avant le commencement de l'expérience on

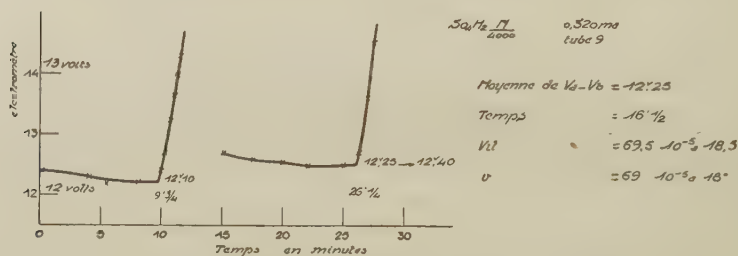


Fig. 23. — Vitesse de l'ion SO_4^{--} .

mesure la résistance de la colonne AB au moyen d'un pont à corde Philips dans lequel le galvanomètre est remplacé par l'œil magique des appareils de T. S. F. et la différence de potentiel $V_a - V_b$ est calculée par la loi d'Ohm.

Nous avons obtenu les résultats suivants à la température ambiante :

	Courant en mA	Résistance	$V_a - V_b$ en volts	Temps en minutes	Vitesse $\times 10^5$
SO_4H_2 N/1 000 .	0,2	13 100	2,62	81'	64 cm./sec.
SO_4H_2 N/1 000 .	0,4	13 100	5,24	40'5	64 »
ClH N/1 000 .	0,2	12 500	2,5	77'	71 »
ClH N/1 000 .	0,4	12 500	5,0	40' 1/2	74 »
HONa N/1 000 .	0,2	24 000	4,8	60'	48 »
HONa N/1 000 .	0,4	27 000	10,8	27'	47 »

Ayant changé, par la suite, la forme des sondes, nous avons obtenu des résultats différents. Cela était dû à la mesure de la résistance de la colonne qui était entachée d'une certaine erreur provenant du fait que nous mesurions, non pas la résistance de la colonne liquide entre AB, mais celle d'un faisceau liquide entre les sondes A et B (fig. 24).

b) Lorsque nous avons utilisé un électromètre entre les sondes, nous l'avons étalonné à la fin de chaque expérience en le comparant avec un millivoltmètre Siemens. Nous avons mis en série 750 000 ohms pour pouvoir lire des différences de potentiel variant de 0 à 20 volts.

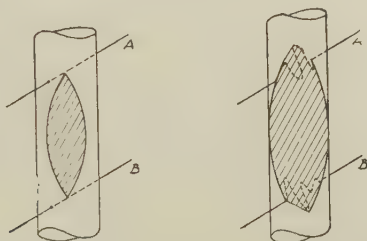


Fig. 24. — Mesure de résistance entre les sondes AB.

Le voltmètre était monté en parallèle avec l'électromètre et le courant était fourni par le générateur haute tension.

C'est ainsi que pour la soude, nous avons obtenu les résultats suivants à la température ambiante avec le tube 6 (fig. 17) :

	Courant en mA	$V_a - V_b$ en volts	Temps en minutes	Vitesse $\times 10^5$
HONa N/1 000 . .	0,35	4,55	31'5	46
HONa N/1 000 . .	0,7	5,35	26'	47
HONa N/1 000 . .	0,4	9,3	15'5	45
HONa N/1 000 . .	0,6	9,6	13'75	49

c) Cette méthode a l'inconvénient de faire débiter un certain courant dans les sondes ce qui peut amener leur polarisation et, de ce fait, un déplacement du zéro de l'électromètre.

Pour éviter ceci, nous avons séparé complètement le circuit haute tension servant à l'électrolyse et le circuit d'étalonnage de l'électromètre.

Il est constitué par une batterie d'accumulateurs débitant dans un potentiomètre. Entre le curseur et une extrémité sont branchés, en parallèle, un voltmètre étalon et l'électromètre (fig. 21).

Nous avons observé de plus que la résistance de la solution à électrolyser variait légèrement au cours de l'expérience. C'est ainsi que les différences de potentiel entre AB et BC ne sont pas absolument constantes avant le passage de la couche en A et B et que les portions

de courbes tracées ne sont pas des horizontales mais des droites parfois légèrement inclinées (fig. 22-23). Aussi, nous prenons pour valeur du champ la moyenne entre le champ à l'époque t_0 où la couche passe en A et à l'époque t_1 où la couche passe en B.

Le champ à l'époque t_0 a pour valeur :

$$\frac{V_a - V_b}{L} \quad \text{et à l'époque } t_1 \quad \frac{V_b - V_c}{L'} = \frac{V_b - V_c}{L} \times \frac{L}{L'}$$

d'où la vitesse est :

$$\text{Vit} = \frac{L^2}{\frac{(t_1 - t_0)}{2} \left[(V_a - V_b) + (V_b - V_c) \frac{L}{L'} \right]}.$$

Si nous reprenons l'expérience donnée en exemple précédemment (p. 22) pour SO_4H_2 N/1 000 : $I = 0,40$ milliampère, température $18^{\circ}5$:

$$\frac{\eta'}{\eta} = \frac{1}{175}.$$

$$V_a - V_b = 15,10 \text{ v.}$$

$$V_b - V_c = 13,3 \text{ v.}$$

$$\frac{L}{L'} = 1,06.$$

$$V_b - V_c \times \frac{L}{L'} = 14,1 \text{ v.}$$

$$\text{Moyenne } 14,60 \text{ v.}$$

$$\text{Temps } 14' 3/4.$$

$$\text{Vitesse de la couche à } 18^{\circ} = 71 \cdot 10^{-5}.$$

$$\text{Vitesse de l'ion } \text{SO}_4 \text{ à } 18^{\circ} = 70,5 \cdot 10^{-5}.$$

La variation du champ, au cours de l'expérience, est due au dégagement de chaleur qui fait diminuer la résistance de la solution.

Lorsque la solution est moins concentrée, le champ varie beaucoup moins, ainsi, pour SO_4H_2 N/2 000 : $I = 0,68$ mA :

$$V_a - V_b = 15,25 \quad V_b - V_c \times \frac{L}{L'} = 15,05 \text{ v.}$$

$$\text{Moyenne : } 15,15 \text{ v.}$$

$$\text{Temps : } 14' 1/2.$$

$$\text{Vitesse à } 17^{\circ}5 : 70,5 \cdot 10^{-5}.$$

$$\text{Vitesse à } 18^{\circ} : 71 \cdot 10^{-5}.$$

§ 3. — INFLUENCE DE LA FORME DE L'APPAREIL ÉLECTROLYSEUR. APPAREIL DÉFINITIF. — L'emploi des premiers appareils électrolyseurs qui étaient constitués par un tube portant les deux ou trois sondes nécessaires surmontant un flacon de 500 cm³ ou de 2 000 cm³ (tubes 1 et 4) nous a montré que le volume de la solution intervenait moins qu'on ne

pouvait le penser et que nous n'avions pas à craindre d'erreurs par suite de la diffusion. Nous avons même réalisé un appareil (tube 10) d'une contenance totale de 60 cm³ avec des sondes distantes de 20 mm., qui nous a donné des résultats concordants.

La forme des sondes n'intervient pas non plus, que ce soit de simples fils tendus horizontalement ou des fils placés en zig-zag dans des plans horizontaux.

Il est nécessaire simplement de mesurer le champ correctement, c'est-à-dire d'étalonner directement l'électromètre. Il ne faut pas calculer le champ ou la différence de potentiel $V_a - V_b$ en appliquant la loi d'Ohm, car la mesure de la résistance de la colonne liquide AB est systématiquement entachée d'une erreur plus ou moins grande d'après la forme des sondes.

Pour faciliter les différentes manœuvres à faire au cours d'une expérience, les différents fils qui relient les sondes, l'électromètre, le voltmètre de comparaison, arrivent dans des petits godets de verre de 1 cm. de diamètre et de 2 cm. de hauteur, noyés dans un bloc de paraffine; ils sont remplis de mercure et les connexions entre les godets sont faites au moyen de fils de fer que l'on dispose facilement de façon convenable (fig. 21).

BIBLIOGRAPHIE

- (22) MAC INNES, COWPERTHWAIN et BLANCHARD. — *J. Amer. Soc.*, **48** (1926), 1909.
-

CHAPITRE V

RÉSULTATS RELATIFS AUX ACIDES ET BASES FORTS

Nous allons, dans ce chapitre, donner les résultats que nous avons trouvés par la méthode de la couche d'eau et nous les comparerons aux résultats trouvés par la méthode de Hittorf (23) (24) (25).

§ 1^{er}. — ETUDE DES ACIDES. — 1° *Acide chlorhydrique* ClH. — Pour une dilution infinie, les tables donnent une vitesse de l'ion Cl⁻ de $68,5 \cdot 10^{-5}$ cm. à 18°.

Faisons le calcul d'après les constantes électriques et le nombre de transport. On a :

$$N_a = \frac{\Lambda_a}{\Lambda} \quad \text{et} \quad v = \frac{\Lambda_a}{\alpha F}.$$

On trouve dans les tables :

$$\begin{array}{lll} N_a = 0,165 & \text{pour} & \eta = 10^{-4} \text{ équivalent/cm}^3 \\ = 0,167 & \text{pour} & \eta = 10^{-5} \\ = 0,168 & \text{pour} & \eta = 5 \cdot 10^{-6}. \end{array}$$

Nous adopterons $N_a = 0,169$ pour $\eta = 10^{-6}$. On peut considérer l'acide complètement dissocié ($\alpha = 1$) puisque :

$$\begin{array}{lll} \alpha = 0,92 & \text{pour} & \eta = 10^{-4} \\ \alpha = 0,97 & \text{pour} & \eta = 10^{-5} \\ \alpha = 0,99 & \text{pour} & \eta = 10^{-6}. \end{array}$$

Comme, d'après les tables :

$$\begin{array}{lll} \Lambda = 376 \text{ mhos} & \text{pour} & \eta = 10^{-6} \\ \Lambda = 377 & \text{pour} & \eta = 5 \cdot 10^{-7} \\ \Lambda_{\infty} = 379 & \text{pour une dilution infinie,} & \end{array}$$

la vitesse de l'ion Cl serait :

$$v = 66 \times 10^{-5} \text{ cm./sec.} \quad \text{pour} \quad \eta = 10^{-6}$$

et :

$$v = 66,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm./sec. pour une dilution infinie.}$$

La différence provient du fait que la vitesse n'a pas été calculée de cette manière, mais à partir de la loi de Kohlrausch.

Nous avons fait deux séries de mesures sur l'acide chlorhydrique :

a) Les éléments du calcul de la première série sont réunis dans le tableau suivant :

η équivalent/cm ³ . . .	10 ⁻⁸	5.10 ⁻⁷	2.10 ⁻⁷	10 ⁻⁷	5.10 ⁻⁸
I en mA.	1,6	0,7	0,176	0,16	0,073
$V_a - V_b$ en volts. . .	16,25	15,25	10,0	16,25	15,10
Temps en minutes . . .	15'5	16'	21'5	13'5	11'75
Température θ degré C. .	14°	14°	19°	15°	19°
Vitesse de la couche en cm./sec./volt $\times 10^3$. . .	61,5	63,5	72,5	70,5	87,5
Vitesse à 18° $\times 10^3$. . .	67	69	71	75	86 ⁽¹⁾
$\frac{\lambda'}{\lambda}$	42	23		5	

(¹) Nota. — Il ne faut pas s'étonner des chiffres élevés pour la vitesse de la couche. L'explication est donnée pages 22 et 40.

Le tube employé (n° 7) a 10,5 mm. de diamètre et la distance entre les premières sondes AB est 30,5 mm. Si C est la conductance de la solution entre ces deux sondes, la conductivité spécifique est :

$$\frac{C \times 3,05 \times 4}{(1,05)^2} = 3,52 C.$$

Si I est l'intensité et ($V_a - V_b$) la différence de potentiel entre les deux sondes, on a : $\lambda = \frac{I}{V_a - V_b} \times 3,52$. On peut donc connaître λ et de là λ' par le rapport $\frac{\lambda'}{\lambda}$.

Comme nous sommes en solution très diluée, il faut retrancher la conductivité spécifique de l'eau distillée employée. Si on remplit le tube avec de l'eau distillée, on a, pour une intensité de 0,110 mA une différence de potentiel $V_a - V_b$ de 10 volts d'où $\lambda_0 = 4,0$ micromhos/cm.

La vitesse de l'ion Cl⁻ est alors (page 22) :

$$\begin{aligned} v &= \text{vitesse de la couche} \times \left(1 - \frac{\eta'}{\eta}\right) \\ &= \text{Vit} \times \left(1 - \frac{\lambda' - \lambda_0}{\lambda - \lambda_0}\right) = \text{Vit} \times \left(\frac{\lambda - \lambda'}{\lambda - \lambda_0}\right). \end{aligned}$$

Nota. — Rappelons que la meilleure eau qu'on puisse conserver possède une conductivité spécifique de 0,7 micromhos/cm., et qu'une eau, distillée lentement, en possède une de 2 micromhos/cm.

Le tableau suivant donne les différentes valeurs de la vitesse de l'ion Cl :

η	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	10^{-7}	10^{-8}
Vitesse de la couche à $18^\circ \times 10^5$	67	69	70	70,5	75	86
λ'	42	23			5	
λ (micromhos/cm.)	346	161			34,6	
λ' (micromhos/cm.)	8,2	7,0			6,9	
$\lambda - \lambda_0$	0,99	0,98			0,91	
Vitesse de l'ion Cl ⁻ à $18^\circ \times 10^5$	66,5	67,5			68	

Nous voyons qu'il est utile de faire la correction seulement pour les solutions dont la concentration est inférieure à $2 \cdot 10^{-7}$. Nous ne la ferons pas dans les expériences courantes pour :

$\eta = 2 \cdot 10^{-6}$, 10^{-6} ou $5 \cdot 10^{-7}$ (fig. 25).

b) Si on trouve $\lambda' = \lambda_0$ la vitesse de la couche est égale à la vitesse de l'ion. Nous l'avons observé parfois, comme dans la deuxième série d'expériences.

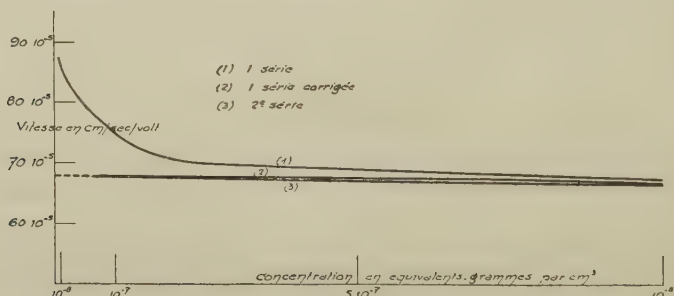


Fig. 25. — Vitesse de l'ion Cl⁻.

Il semble qu'il soit nécessaire, pour obtenir un tel résultat, d'avoir une électrode occupant bien toute la section du tube, une colonne de liquide au-dessus de la première sonde suffisamment haute (de l'ordre de 5 cm.), un tube très bien nettoyé et un champ faible pour avoir un lent déplacement de la couche. On a donc intérêt à faire de longues expériences.

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° :

η	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,25 \cdot 10^{-8}$	$6,25 \cdot 10^{-9}$
Vitesse de la couche $\times 10^5$ à 18°	66	67	67	67,5	68
λ'				13	5,2
λ				3,2	3,5

Nous trouvons, en accord avec les tables, 68.10^{-5} cm./sec./volt pour vitesse de l'ion Cl^- à la dilution infinie.

La correction n'a donc pas à intervenir lorsque la résistivité de la couche correspond à celle de l'eau distillée, mais de toute façon on peut obtenir la vitesse à la dilution infinie en extrapolant la partie droite de la courbe obtenue pour les concentrations $\eta = 2.10^{-6}$, 10^{-6} et 5.10^{-7} .

2° *Acide sulfurique* — SO_4H_2 . — Pour une dilution infinie, les tables donnent une vitesse de l'ion SO_4^{--} à 18° de : 71×10^{-5} cm./sec./volt.

η .	2.10^{-5}	5.10^{-5}	10^{-4}
Nombre de transport à 18° : N_a	0,180	0,180	0,180
Λ	285	253	233
Vit $\times 10^5$	51,5	47	43,5

Comme $\Lambda_\infty = 383$ si $N_a = 0,180$, Vit $\times 10^5 = 71,5$ pour une dilution infinie.

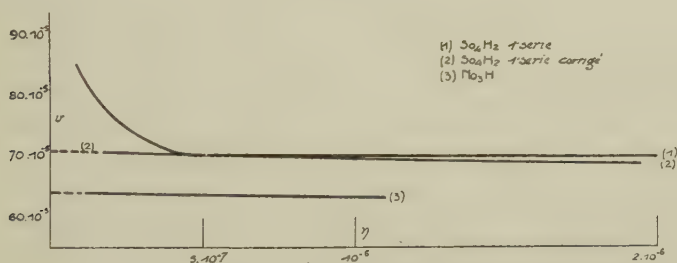


Fig. 26. — Vitesse des ions SO_4^{--} et NO_3^- .

Nous avons fait quatre séries de mesures sur l'acide sulfurique :
a) *Première série dans le même tube 7* (fig. 26).

η	2.10^{-6}	10^{-6}	5.10^{-7}	2.10^{-7}	10^{-7}	5.10^{-8}
Vitesse de la couche $\times 10^5$ à 18°	70	70	70	76 73	78,5	82
λ'		43	27	9,5 12,5	6	2,3
λ $\mu\text{mhos/cm.}$		350	176	73,5 78	35,2	14,7
λ' $\mu\text{mhos/cm.}$		8,1	6,5	7,7 6,3	5,9	6,4
$\frac{\lambda - \lambda'}{\lambda - \lambda_0}$		0,69	0,99	0,95 0,97	0,93	0,81
Vitesse de l'ion SO_4 $\times 10^5$ à 18°		69,5	69,5	72 71	73	66,5

b) Deuxième série dans le tube 7.

η Vitesse de la couche $\times 10^5$.	10^{-6} 70,5	$5 \cdot 10^{-7}$ 71	$2,5 \cdot 10^{-7}$ 71,5 72	$1,25 \cdot 10^{-7}$ 73	$6,25 \cdot 10^{-8}$ 112 112
--	-------------------	-------------------------	--------------------------------	----------------------------	---------------------------------

c) La troisième série a été faite en employant de l'eau bidistillée.

Nous avons mis dans un ballon de l'eau distillée ordinaire avec un peu de permanganate de potassium et du carbonate de baryum. On distille lentement et pour éviter l'emploi de bouchons en liège ou en caoutchouc, nous avons bouché les orifices et les raccords avec du coton de verre. L'eau que nous avons obtenue avait une conductivité spécifique de 1,6 micromhos/cm.

Nous observons de la même façon l'augmentation de la vitesse de la couche aux très grandes dilutions.

η Vitesse de la couche $\times 10^5$.	$2,5 \cdot 10^{-7}$ 71	$1,25 \cdot 10^{-7}$ 77,5	$6,25 \cdot 10^{-8}$ 86	$3,12 \cdot 10^{-8}$ 85,5	$1,56 \cdot 10^{-8}$ 94	$7,8 \cdot 10^{-9}$ 94,5	$3,9 \cdot 10^{-9}$ 138
$\frac{\lambda'}{\lambda}$	15,5	8,5			2		
λ μ mhos/cm.	87	45			6,1		
λ' »	5,6	5,3			3,05		
$\lambda' - \lambda$							
$\frac{\lambda' - \lambda_0}{\lambda - \lambda_0}$	0,955	0,92			0,68		
Vitesse de $\text{SO}_4 \times 10^5$.	68	71			64		

d) La quatrième série a été faite dans le tube 9. Le tube 9 possède trois sondes en zigzag.

On retrouve les mêmes résultats :

η Vitesse de la couche $\times 10^5$.	$5 \cdot 10^{-7}$ 70,5	$3,3 \cdot 10^{-7}$ 71,5	$2,5 \cdot 10^{-7}$ 69	$1,67 \cdot 10^{-7}$ 72,5	$1,25 \cdot 10^{-7}$ 82,5	$6,25 \cdot 10^{-8}$ 104	$4,2 \cdot 10^{-8}$ 109
---	---------------------------	-----------------------------	---------------------------	------------------------------	------------------------------	-----------------------------	----------------------------

Comme conclusion, nous retrouvons pour les dilutions de l'ordre de $\eta = 10^{-6}$ une vitesse égale à $71 \cdot 10^{-5}$ mais il n'est pas possible de déterminer la vitesse pour de très grandes dilutions car les corrections sont trop importantes et les nombres λ_0 et $\frac{\lambda'}{\lambda}$ qui permettent de les établir ne sont pas connus avec suffisamment d'exactitude et varient de plus à chaque expérience.

3° *Acide nitrique* NO_3H . — Pour une dilution infinie, les tables donnent une vitesse de $64 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt.

η	$5 \cdot 10^{-6}$	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-5}$
N_a 18°	0,159	0,158	0,154
Λ mhos	369	365	354
$v \times 10^5$	58,5	57,5	54,5

Comme $\Lambda_\infty = 377$ si $N_a = 0,160$:

$$v = 60,5 \cdot 10^{-5}.$$

Nous avons trouvé les résultats suivants (fig. 26) :

η	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$
Vit $\times 10^5$ à 18°	64 62,5	63 64	64,5 69	68 63	63 65	
λ	32	28	22,5 12	14 5,2		
λ $\mu\text{mhos/cm.}$ 313		180	84 72	69 17		
$\frac{\lambda - \lambda'}{\lambda - \lambda_0}$	0,98	0,985	1 0,97	0,985 1		
Vit $\times 10^5$ à 18°	63	62	64,5 67	67 63		

Nous retrouvons, comme vitesse de l'ion NO_3^- :

$$v = 64 \cdot 10^{-5} \text{ cm./sec./volt.}$$

4° *Acide orthophosphorique* PO_4H_3 . — Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18°.

1° Avec de l'eau distillée ordinaire, dans le tube 7 (fig. 34).

η	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$	$3,33 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,67 \cdot 10^{-7}$
Vit de la couche $\times 10^5$	28,5 28 29	29 29	40,5 64	102		
λ'	14,5	7	3,5	1,35		
λ $\mu\text{mhos/cm.}$	96,5	47,5	25,9			
$\frac{\lambda - \lambda'}{\lambda - \lambda_0}$	0,97	0,935	0,845	0,44		
$v \times 10^5$	27	27	34	45		

2° Avec de l'eau bidistillée dans le tube 10.

η . .	$2 \cdot 10^{-5}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 5 \cdot 10^{-7}$	$1,25 \cdot 10^{-7}$	$6,25 \cdot 10^{-8}$
v . .	$27,5 \cdot 10^{-5}$	$28,5 \cdot 10^{-5}$	$28,5 \cdot 10^{-5}$	$36 \cdot 10^{-5}$	$47 \cdot 10^{-5}$	$58 \cdot 10^{-5}$

Nous adopterons comme vitesse à la dilution infinie $29 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18°.

5° Acide picrique $C_6H_2(NO_2)_3OH$. — La constante de dissociation électrolytique est à 18° :

$$K = 1,6 \times 10^{-4}.$$

La vitesse de l'ion $C_6H_2(NO_2)_3O^-$ est d'après les tables $27 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

η	10^{-6}	$2 \cdot 10^{-7}$
v	$28 \cdot 10^{-5}$	$27 \cdot 10^{-5}$

Nous retrouvons le même nombre, soit $28 \cdot 10^{-5}$.

6° Acide oxalique $C_2O_4H_2$. — La constante de dissociation électrolytique pour la première acidité est :

$$K = 6 \cdot 10^{-2} \text{ à } 18^\circ$$

et pour la seconde :

$$K = 3 \cdot 10^{-5} \text{ à } 18^\circ.$$

D'après la loi de dilution, la première acidité correspond à une ionisation de l'ordre de 0,98 pour une concentration $\eta = 10^{-6}$.

Nous avons observé de la même façon le passage de la couche devant les sondes A et B.

Les tables de constantes donnent pour la vitesse de l'ion $C_2O_4^-$:

$$v = 66 \cdot 10^{-5}.$$

Nous avons obtenu les résultats suivants (fig. 35) :

η	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
$Vit \times 10^5$	38,5	37	41	41
$\frac{\lambda'}{\lambda}$		39		
$\frac{\lambda}{\lambda'}$		20	15,5	10
λ μ mhos/cm. . .		176	172	93
$\lambda - \lambda'$				42
$\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda}$		0,97	0,96	0,94
$v \times 10^5$		36	37,5	38,5
				39

Nous adopterons comme vitesse $v = 39.10^{-5}$ cm./sec./volt.

7° *Acide maléique et fumarique* $\text{CO}_2\text{H} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}_2\text{H}$. — Pour l'acide maléique la constante de dissociation électrolytique est à 18° de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-2}$ pour la première acidité et $2,6 \cdot 10^{-7}$ pour la seconde.

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° (fig. 27) :

η	4.10^{-6}	2.10^{-6}	10^{-6}
v	36.10^{-5}	35.10^{-5}	$37,5.10^{-5}$

Comme le dernier chiffre correspond à une grande dilution et que la correction due à la conductivité de la couche n'est pas faite, nous adopterons 37.10^{-5} comme vitesse à 18° .

Pour l'acide fumarique, la constante de dissociation électrolytique est à 18° de l'ordre de 1.10^{-3} pour la première acidité et de 3.10^{-5} pour la seconde.

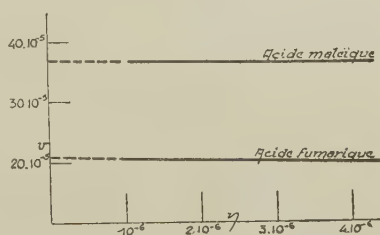


Fig. 27. — Etude des acides maléique et fumarique.

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° (fig. 27) :

η	4.10^{-6}	$2,5.10^{-6}$	2.10^{-6}
v	19.10^{-5}	21.10^{-5}	$20,5.10^{-5}$

Nous adopterons comme vitesse à 18° : 21.10^{-5} .

8° *Acide salicylique* $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCO}_2\text{H}$. — La constante de dissociation électrolytique est à 18° :

$$K = 10^{-3}.$$

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° (fig. 36) :

η	2.10^{-6}	10^{-6}	5.10^{-7}
v	19.10^{-5}	21.10^{-5}	24.10^{-5}

Nous adopterons comme vitesse 23.10^{-5} .

9° *Acides tartriques* $\text{CO}_2\text{HCH(OH)CH(OH)CO}_2\text{H}$. — La constante de dissociation électrolytique est à 18° de l'ordre de $9,6 \cdot 10^{-4}$.

Nous avons été obligé d'opérer avec des concentrations plus fortes qu'avec les acides précédents car ils sont beaucoup plus faibles (fig. 38).

Avec l'acide tartrique droit, nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° :

η	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
ν	$15,5 \cdot 10^{-5}$	$18 \cdot 10^{-5}$	$21 \cdot 10^{-5}$

Avec l'acide tartrique racémique, nous avons obtenu les mêmes nombres à 18° .

η	$4 \cdot 10^{-6}$	$19 \cdot 10^{-5}$
ν	$16,5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$

10° *Acide formique* HCO_2H . — La constante de dissociation électrolytique est à 18° de l'ordre de $2,1 \cdot 10^{-4}$ (fig. 36).

La vitesse donnée dans les tables est $48 \cdot 10^{-5}$ à 18° .

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° :

η	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
ν	$11 \cdot 10^{-5}$	$14,5 \cdot 10^{-5}$	$15 \cdot 10^{-5}$

Nous adopterons pour une dilution infinie et à 18° une vitesse de $16 \cdot 10^{-5}$.

11° *Acide mono-chloracétique* $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$. — La constante de dissociation électrolytique est à 18° de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-3}$.

Nous avons obtenu les résultats suivants à 18° (fig. 37) :

η	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$
ν	$25 \cdot 10^{-5}$	$26,5 \cdot 10^{-5}$	$30,5 \cdot 10^{-5}$

Nous adopterons comme vitesse $28 \cdot 10^{-5}$.

12° *Acide trichloracétique* $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$. — La constante de dissociation électrolytique est à 18° :

$$K = 2 \cdot 10^{-4}.$$

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° (fig. 37) :

η	5.10^{-7}	$2,5.10^{-7}$	$1,25.10^{-7}$
v	30×10^{-5}	$30,5.10^{-5}$	33.10^{-5}

Nous adopterons pour vitesse 31.10^{-5} à 18°.

13° *Acides faibles*. — Les acides faibles suivants ne nous ont donné aucun résultat.

Acide acétique : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ dont la constante de dissociation électrolytique est à 18° :

$$K = 1,8.10^{-5}.$$

Acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$: avec K de l'ordre de $6,6.10^{-5}$ à 18°.

Acide carbonique CO_2H_2 : avec $K = 3.10^{-7}$ pour la première acidité à 18° et $K = 6.10^{-11}$ pour la seconde.

Acide sulfhydrique H_2S : avec $K = 9,1.10^{-8}$ à 18° pour la première acidité.

Acide borique BO_3H_3 : avec K de l'ordre de $5,5.10^{-10}$ à 18°.

Phénol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$: avec $K = 10^{-10}$ à 18°.

Glycolle $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$: avec $K = 1,2.10^{-11}$ à 18°.

§ 2. — ETUDE DES BASES. — 1° *Soude* NaOH . — Pour une dilution infinie les tables donnent une vitesse de l'ion Na^+ de 45.10^{-5} cm./sec./volt.

Pour $\eta = 4.10^{-5}$ on a $N_a = 0,799$ à 25°.

Comme $\Lambda = 201$ à 18° en admettant que N_a est constant avec la température on aurait ainsi comme vitesse de l'ion Na^+ : $u = 42,5.10^{-5}$ cm./sec./ volt et à la dilution infinie : comme $\Lambda_\infty = 215,5$ $u = 45.10^{-5}$.

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° et nous avons observé que la vitesse de la couche n'augmente pas avec une grande dilution comme dans le cas des acides, mais reste constante et égale à la vitesse de l'ion Na^+ .

η	2.10^{-6}	10^{-6}	5.10^{-7}	$3,3.10^{-7}$	$1,67.10^{-7}$
u	42×10^{-5}	46×10^{-5}	$46,5 \times 10^{-5}$	$45,5 \times 10^{-5}$	46×10^{-5}
	44	45,5			
	43	44,5			
		46			
		45			
		45			

On peut donc adopter comme vitesse 46×10^{-5} à 18°.

2° *Potasse* HOK. — Pour une dilution infinie, les tables donnent une vitesse de l'ion K^+ de $67 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt.

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° que nous ne comparerons pas à la vitesse calculée d'après les nombres de Hittorf, car les mesures sont relatives à des concentrations trop élevées.

η . . .	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	10^{-7}	$5 \cdot 10^{-8}$
u . . .	$67,5 \cdot 10^{-5}$	$68,5 \cdot 10^{-5}$	$69,5 \cdot 10^{-5}$	$69 \cdot 10^{-5}$	$69 \cdot 10^{-5}$
	69	68			

Nous adopterons comme vitesse $69 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18° .

3° *Lithine* HOLi. — Pour une dilution infinie, les tables donnent une vitesse de l'ion Li^+ de $35 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18° .

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° :

η	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$
u	$35 \cdot 10^{-5}$	$36,5 \cdot 10^{-5}$

Nous retrouvons le même chiffre et nous adopterons $36 \cdot 10^{-5}$ à 18° .

4° *Chaux* $(HO)_2Ca$. — Pour une dilution infinie, les tables donnent une vitesse de l'ion Ca^{++} de $54 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18° .

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° (fig. 30) :

η . . .	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
u . . .	$41,5 \times 10^{-5}$	47×10^{-5}	47×10^{-5}	$47,5 \times 10^{-5}$
	39,5	47	46,5	48
	40,5	45,5		

Nous adopterons en extrapolant 48×10^{-5} à 18° .

5° *Baryte* $(HO)_2Ba$. — Pour une dilution infinie, les tables donnent une vitesse de l'ion Ba^+ égale à $57 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18° .

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° (fig. 30) :

η	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
u	$44 \cdot 10^{-5}$	$48,5 \cdot 10^{-5}$
	43	47
		47,5

En extrapolant, on trouve, pour une dilution infinie, une vitesse de $51 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volts.

6° *Bases faibles*. — Nous avons essayé d'obtenir aussi directement la vitesse de l'ion NH_4^+ , nous n'avons eu aucun résultat car la constante de dissociation électrolytique de l'ammoniaque est trop faible : $K = 1,7 \cdot 10^{-5}$.

§ 3. — CONCLUSION. — Les mesures sont d'autant plus nettes que l'électrolyte est plus fortement dissocié. Nous expliquerons un peu plus loin pourquoi les acides et les bases faibles (comme l'acide acétique et l'ammoniaque) ne donnent aucun résultat.

Aux grandes dilutions avec les bases, il n'est pas nécessaire de faire de corrections comme avec les acides. On constate en effet que la couche d'eau avec les bases a une résistance toujours supérieure à celle qu'on obtient avec les acides. Cela est dû au fait, qu'à concentration égale en électrolyte, la conductivité de la solution est plus faible avec les bases. D'ailleurs nous négligeons pour les mesures ce phénomène aux grandes dilutions en extrapolant les courbes dans leur partie droite.

BIBLIOGRAPHIE

- (23) *Recueil de constantes physiques*, Société Française de Physique.
 - (24) LANDOLT-BÖRNSTEIN. — *Physikalisch-chemische Tabellen*.
 - (25) *International Critical Tables*.
-

CHAPITRE VI

CAS DES BASES FAIBLES OU INSOLUBLES ET DES ACIDES FAIBLES

§ 1^{er}. — BASES FAIBLES OU INSOLUBLES. — Nous avons essayé d'appliquer la méthode décrite précédemment aux acides et aux bases faibles en vue d'obtenir la vitesse de ces ions qu'on ne peut atteindre que par application de la loi de Kohlrausch (28). Si on construit la courbe donnant la différence de potentiel entre deux sondes A et B en fonction du temps, on obtient une droite à peu près horizontale sur laquelle

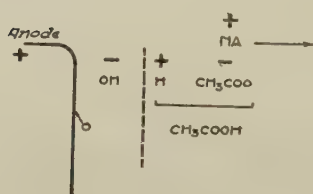


Fig. 28. — Décharge à l'anode de l'acétate de sodium.

on ne peut pas déceler de point anguleux qui correspondrait au passage d'une couche plus résistante devant une des deux sondes. On peut expliquer cette constatation de la manière suivante : si nous reprenons le raisonnement des chapitres précédents, on a bien formation d'eau à une électrode et départ de l'ion vers l'autre électrode, mais comme toutes les molécules ne sont pas dissociées, seuls les ions des molécules dissociées prennent part

à la cataphorèse et s'éloignent de l'eau en formation. Comme d'après la théorie d'Arrhénius, un équilibre résulte de la dissociation électrolytique, les molécules restantes se dissocient ensuite et le champ dirige les nouveaux ions vers leurs électrodes respectives. On n'a donc pas dans ce cas un départ d'ions en groupe dès le début de l'électrolyse, mais un départ échelonné dans le temps, ce qui entrave la formation d'une couche d'eau nette.

On tourne la difficulté en employant pour la base l'acétate correspondant car la dissociation du sel est plus grande que celle de la base. Considérons une solution d'acétate de sodium $N/1\ 000$ (fig. 28). Toutes ses molécules sont dissociées; sous l'action du courant, les ions Na^+ et CH_3COO^- entourés de leurs molécules d'eau d'hydratation cheminent vers leurs électrodes respectives. Au contact de l'anode, une molécule d'eau se rompt et l'oxygène de l'ion OH^- se dégage. L'ion H^+ restant se combine alors avec l'ion CH_3COO^- pour donner de l'acide acétique. Il s'ensuit donc qu'au bout de très peu de temps, l'électrolyse se

fait par l'intermédiaire d'une couche d'acide acétique qui ne contient pas d'ions Na^+ puisque nous supposons que l'acétate de sodium est complètement dissocié, donc que tous les ions Na^+ prennent part à la cataphorèse.

Il en résulte donc que la surface de séparation de la couche d'acide acétique et de la solution d'acétate se déplace à la vitesse de l'ion Na^+ si le champ reste constant.

Si nous opérons de la même façon que précédemment, comme la résistance de l'acide acétique formé, même si à l'anode on observe l'oxydation de l'acide acétique (réaction de Kolbé), est plus grande que

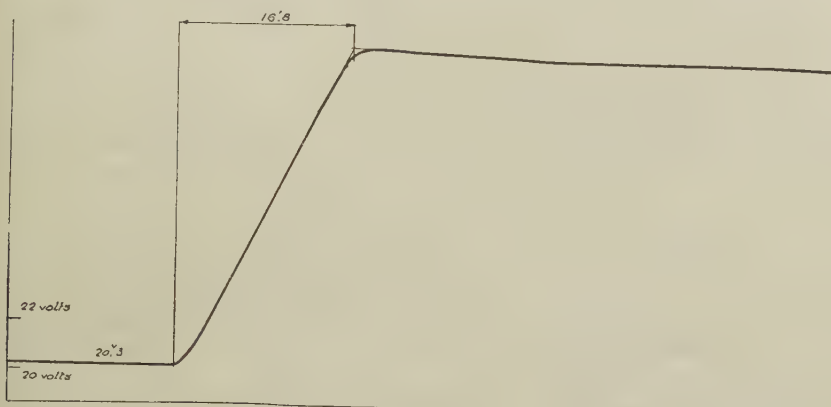


Fig. 29. — Courbe obtenue avec l'acétate de plomb N/500 à 16°C . $I = 0,640\text{ mA}$,
 $u = 46 \cdot 10^{-5}\text{ cm./sec./volt}$ à 18°
 (Enregistrement photographique).

celle de l'acétate correspondant, le passage de la couche devant les sondes coïncidera avec les points anguleux observés sur les courbes donnant la différence de potentiel $(V_a - V_b)$ en fonction du temps.

Toutefois, le phénomène présente une différence essentielle avec celui qui a été observé avec les acides et les bases.

La couche d'acide acétique qui se forme est, dans le cas présent, beaucoup moins résistante qu'une couche d'eau pure. La conductivité spécifique observée est : $\lambda = 50\text{ }\mu\text{mhos/cm.}$ pour des solutions d'acétate N/1 000, ce qui correspond à peu près à une solution d'acide acétique N/1 000 ($\lambda = 41\text{ }\mu\text{mhos}$). Elle est de $80\text{ }\mu\text{mhos/cm.}$ pour des solutions d'acétate à N/500.

Il est donc impossible d'opérer avec des solutions très diluées dépassant une concentration $\eta = 5 \cdot 10^{-7}$ mais par contre, la méthode à deux sondes devient possible et nous avons ainsi pu faire, sur les acétates, des enregistrements photographiques en employant l'électromètre, ce qui est impossible avec les bases et acides forts (fig. 29).

Nous avons ainsi retrouvé, avec les acétates, les mêmes résultats en ce qui concerne les bases fortes et de plus, nous avons mesuré les vitesses des cations des bases faibles ou insolubles.

1° *Acétate de sodium* $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$. — Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° :

η . . .	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$
u . . .	$40 \cdot 10^{-5}$	$43 \cdot 10^{-5}$	$45,5 \cdot 10^{-5}$	$47,5 \cdot 10^{-5}$
	43	45,5	46	47
			45,5	47,5
			45,5	

On retrouve bien les mêmes résultats en accord avec les tables, soit : $u = 46 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18°.

2° *Acétate de potassium* $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$. — Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° :

η . . .	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$
u . . .	$65,5 \cdot 10^{-5}$	$67 \cdot 10^{-5}$

On retrouve bien le même résultat en accord avec les tables, soit : $u = 67 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18°.

3° *Acétate de lithium* $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$. — Nous avons trouvé pour $\eta = 2 \cdot 10^{-6}$, $u = 36 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt.

Le nombre trouvé directement par la lithine est $36 \cdot 10^{-5}$ et celui des tables $35 \cdot 10^{-5}$.

4° *Acétate d'ammonium* $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$. — Alors ! que l'ammoniaque est une base trop faible pour qu'on puisse trouver sa vitesse directement par cette méthode, nous avons obtenu les résultats suivants, ramenés à 18° :

η . . .	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$
u . . .	$67,5 \cdot 10^{-5}$	$69,5 \cdot 10^{-5}$	$67,5 \cdot 10^{-5}$	$68 \cdot 10^{-5}$
			69,5	
			68,5	
			65,5	

Nous adopterons comme vitesse $68 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt qui est le même chiffre que celui donné par les tables.

5° *Acétate de calcium* $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ca}$. — Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° (fig. 30).

η	2.10^{-6}	10^{-6}	5.10^{-7}
u	50.10^{-5}	$52,5.10^{-5}$	$53,5.10^{-5}$
		52	52,5
		53	53

La vitesse que nous adopterons pour une dilution infinie égale à 54.10^{-5} ne correspond pas à celle trouvée à partir de la chaux (48.10^{-5}) mais à celle donnée dans les tables (54.10^{-5}).

6° *Acétate de baryum* $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ba}$. — Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° (fig. 30) :

η	2.10^{-6}	10^{-1}
u	$56,5.10^{-5}$	58.10^{-5}

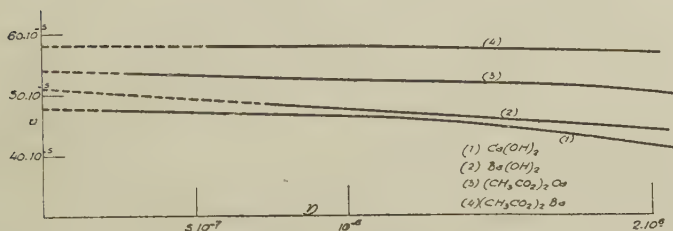


Fig. 30. — Vitesse des ions Ca^{++} et Ba^{++} .

Comme pour la chaux, l'acétate donne une vitesse différente de celle de la base (51.10^{-5}), mais identique à celle calculée à partir de la loi de Kohlrausch (57.10^{-5}).

Si l'on ajoute à une solution de baryte N/1 000 des quantités croissantes d'acide acétique, la vitesse augmente ; ainsi, pour une concentration en acide acétique, on obtient comme vitesse ramenée à 18° les chiffres suivants :

η	0	2.10^{-7}	5.10^{-7}	10^{-6}
u	$47,5.10^{-5}$	$47,5.10^{-5}$	$50,5.10^{-5}$	54.10^{-5}

7° *Acétate de cuivre* $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Cu}$. — La vitesse donnée par les tables est 49.10^{-5} .

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° (fig. 31) :

η	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
u	$33 \cdot 10^{-5}$	$41,5 \cdot 10^{-5}$	$43 \cdot 10^{-5}$
		40	42
			42,5

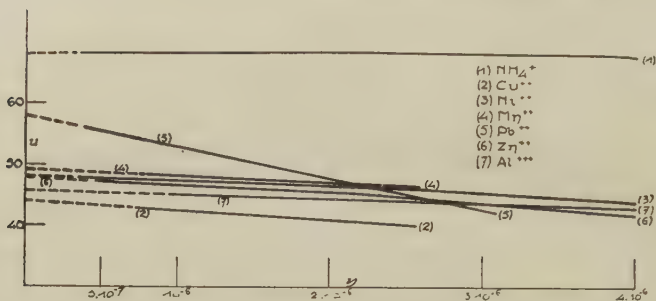


Fig. 31. — Vitesse des ions NH_4^+ , Cu^{++} , Ni^{++} , Mn^{++} , Pb^{++} , Zn^{++} , Al^{+++} .

En extrapolant, la vitesse obtenue pour une dilution infinie est $44 \cdot 10^{-5}$.

8° *Acétate de nickel* $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ni}$. — La vitesse donnée par les tables est $46 \cdot 10^{-5}$.

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° (fig. 31) :

η	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$
u	$44 \cdot 10^{-5}$	$46,5 \cdot 10^{-5}$	$45,5 \cdot 10^{-5}$	$47,5 \cdot 10^{-5}$
		47,5	47	47

En extrapolant, la vitesse obtenue pour une dilution infinie est $48 \cdot 10^{-5}$ à 18°.

9° *Acétate de manganèse* $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn}$. — La vitesse donnée par les tables est $46 \cdot 10^{-5}$ à 18°.

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° (fig. 31) :

η	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
u	$46,5 \cdot 10^{-5}$	$48 \cdot 10^{-5}$
		49,5
		47,5

Nous adopterons comme vitesse 49.10^{-5} cm./sec./volt.

10° *Acétate de plomb* $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pb}$. — La vitesse donnée par les tables est 64.10^{-5} cm./sec./volt à 18°.

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° (fig. 31) :

η .	2.10^{-6}	10^{-6}	5.10^{-7}
u .	48.10^{-5}	53.10^{-5}	56.10^{-5}
	49	51.10^{-5}	55

En extrapolant, la vitesse pour une dilution infinie est 58.10^{-5} cm./sec./volt à 18°.

11° *Acétate de zinc* $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn}$. — La vitesse donnée par les tables est 48.10^{-5} cm./sec./volt à 18°.

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° (fig. 31) :

η .	4.10^{-6}	2.10^{-6}	10^{-6}	5.10^{-7}
u .	42.10^{-5}	45.10^{-5}	46.10^{-5}	47.10^{-5}
	44	46	48,5 46,5 47	46,5 46

Nous adopterons comme vitesse à 18° : 48.10^{-5} cm./sec./volt.

12° *Acétate d'aluminium* $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Al}$. — La vitesse donnée par les tables est 41.10^{-5} cm./sec./volt à 18° (fig. 31).

Nous avons trouvé les résultats suivants ramenés à 18° :

η .	4.10^{-6}	2.10^{-6}	10^{-6}
u .	$42.5.10^{-5}$	42.10^{-5}	44.10^{-5}
	43 43,5	43	46

Nous admettrons comme vitesse à 18° : 43.10^{-5} .

13° *Conclusion*. — Les résultats obtenus avec les acétates alcalino-terreux ne coïncident pas avec ceux trouvés avec les bases correspondantes, mais coïncident avec les nombres donnés dans les tables.

Les acétates des bases insolubles donnent des nombres qui concordent assez bien dans l'ensemble avec ceux des tables.

§ 2. — ACIDES FAIBLES. — Lorsque la dissociation est insuffisante, par exemple lorsque l'acide étudié est aussi faible que l'acide acétique, on n'observe pas la formation d'une couche d'eau par cataphorèse et

il est impossible de mesurer directement la vitesse de l'anion. On tourne la difficulté en employant un sel dissocié assez fortement et dont la base est faible: par exemple, les sels d'ammonium qui sont solubles dans l'eau. Considérons, par exemple, une solution de nitrate d'ammonium (fig. 32). Sous l'action du courant les ions NO_3^- et NH_4^+ , entourés de leurs molécules d'eau d'hydratation cheminent vers leurs électrodes respectives. Au contact de la cathode, une molécule d'eau se rompt et l'hydrogène de cette molécule d'eau se dégage. L'ion OH^- restant se combine alors avec l'ion NH_4^+ pour donner de l'ammoniaque. Il s'ensuit donc qu'au bout de très peu de temps, l'électrolyse se fait par l'intermédiaire d'une couche d'ammoniaque qui ne contient pas d'ions NO_3^- puisque nous supposons le nitrate d'ammonium complètement dissocié, donc que tous les ions NO_3^- prennent part à la cataphorèse.

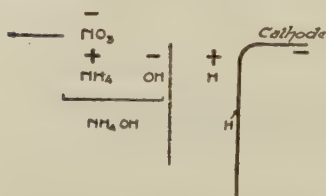


Fig. 32. — Décharge à la cathode du nitrate d'ammonium.

Il en résulte donc que la surface de séparation de la couche d'ammoniaque et de la solution ammoniacale se déplace à la vitesse de l'ion NO_3^- , si le champ reste constant.

Comme la résistance de l'ammoniaque est plus grande que celle du sel ammoniacal, on pourra repérer, avec le dispositif décrit précédemment, le passage de la couche devant les sondes.

Le phénomène est analogue à celui relatif aux bases faibles, mais la couche d'ammoniaque est beaucoup moins résistante qu'une couche d'eau pure.

La conductivité spécifique observée est : $\lambda = 40 \mu\text{mhos/cm.}$ pour des solutions N/1 000, ce qui correspond à peu près à une solution d'ammoniaque N/1 000 ($\lambda = 28 \mu\text{mhos/cm.}$).

Nous avons ainsi retrouvé, en employant les sels d'ammonium, les mêmes résultats en ce qui concerne les acides forts et de plus nous avons mesuré les vitesses des anions des acides faibles.

1° *Nitrate d'ammonium* NO_3NH_4 . — Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° :

η .	.	.	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$
.	.	.	$64 \cdot 10^{-5}$	$63,5 \cdot 10^{-5}$	$64,5 \cdot 10^{-5}$
"					

La quantité d'ammoniaque n'intervient pas; on retrouve le même nombre qu'avec l'acide nitrique, soit $64 \cdot 10^{-5} \text{ cm./sec./volt}$ à 18°.

Si on ajoute à une solution N/1 000 de nitrate d'ammonium $2 \cdot 10^{-6}$

équivalents d'ammoniaque par centimètre cube, la vitesse obtenue est $64,5 \cdot 10^{-5}$. Si on ajoute à une solution N/2 000 de nitrate d'ammonium 10^{-6} équivalents d'ammoniaque par centimètre cube, la vitesse obtenue est encore $64,5 \cdot 10^{-5}$.

2° *Bromure d'ammonium* BrNH_4 . — Le nombre donné dans les tables est $70 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18° .

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° (fig. 33) :

η	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
ν	$66,5 \cdot 10^{-5}$	$68 \cdot 10^{-5}$	$69,5 \cdot 10^{-5}$	$70,5 \cdot 10^{-5}$

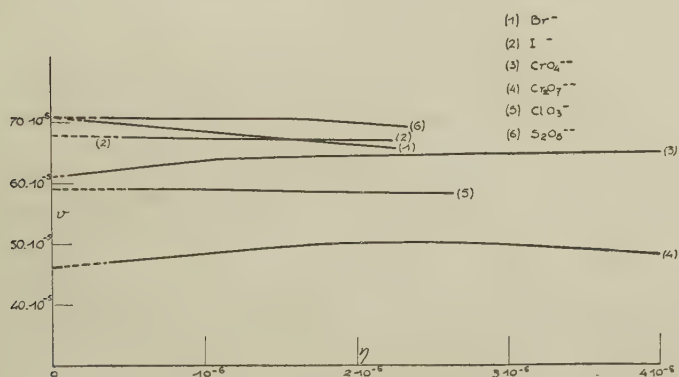


Fig. 33. — Vitesse des ions Br^- , I^- , CrO_4^{--} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$, ClO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$.

En extrapolant, la vitesse obtenue est $71 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18° , pour une dilution infinie.

3° *Iodure d'ammonium* INH_4 . — Le nombre donné dans les tables est $69 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18° .

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° (fig. 33) :

η	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$
ν	$67,5 \cdot 10^{-5}$	$66 \cdot 10^{-5}$	$67,5 \cdot 10^{-5}$

On trouve comme vitesse $68 \cdot 10^{-5}$, en extrapolant pour une dilution infinie.

4° *Sulfate d'ammoniaque*. — Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° :

η	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
ν	$71 \cdot 10^{-5}$	$71,5 \cdot 10^{-5}$

On retrouve le même nombre que celui trouvé directement avec l'acide sulfurique et donné par les tables, soit $71 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18°.

5° *Phosphate d'ammonium*. — Nous avons trouvé précédemment comme vitesse avec l'acide orthophosphorique $29 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18° (p. 43).

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° (fig. 34) :

a) *Phosphate monoammonique* $\text{PO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$:

η . .	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
ν . .	$27 \cdot 10^{-5}$	$27 \cdot 10^{-5}$	$22 \cdot 10^{-5}$

b) *Phosphate diammonique* $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$:

η . .	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
ν . .	$45 \cdot 10^{-5}$	$42 \cdot 10^{-5}$	$36 \cdot 10^{-5}$	$29 \cdot 10^{-5}$	$24 \cdot 10^{-5}$

c) *Phosphate triammonique* $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3$:

η	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
ν	$47,5 \cdot 10^{-5}$	$50 \cdot 10^{-5}$	$50 \cdot 10^{-5}$	$49,5 \cdot 10^{-5}$

d) *Acide phosphorique avec excès d'ammoniaque* $\text{PO}_4\text{H}_3 + 6\text{HONH}_4$:

(1 équivalent d'acide exprimé en acide orthophosphorique pour 2 équivalents d'ammoniaque).

η	$4 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
ν	$49,5 \cdot 10^{-5}$	$48 \cdot 10^{-5}$

Si nous traçons ces différentes courbes sur une même feuille de papier, on peut mettre en évidence deux vitesses : celle obtenue avec l'acide phosphorique et le phosphate monoammonique est égale à : $29 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18° et celle obtenue avec le phosphate triammonique est égale à : $50 \cdot 10^{-5}$.

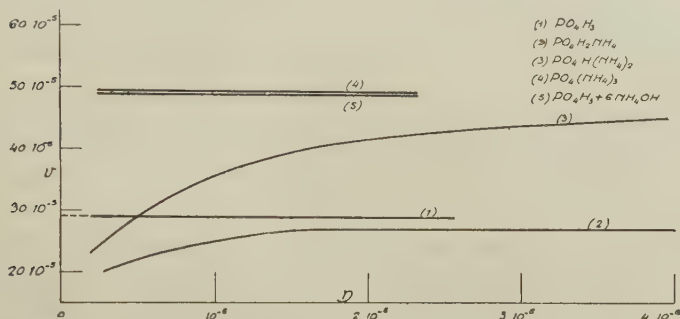


Fig. 34. — Acide orthophosphorique et orthophosphates d'ammonium.

Le phosphate diammonique donne une vitesse qui se place entre les deux précédentes ; presque égale à la seconde en solution concentrée, elle tend vers la première avec la dilution.

6° *Chlorate d'ammonium* ClO_3NH_4 . — Le nombre donné dans les tables est : $57 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18° .

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° (fig. 33) :

τ_1	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$
ν	$59 \cdot 10^{-5}$	$58 \cdot 10^{-5}$	$59 \cdot 10^{-5}$

En extrapolant, on trouve, pour une dilution infinie, $59 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18° .

7° *Persulfate d'ammonium* $\text{S}_2\text{O}_8(\text{NH}_4)_2$. — Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° (fig. 33) :

τ_1	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$
ν	$69,5 \cdot 10^{-5}$	$71 \cdot 10^{-5}$	$71 \cdot 10^{-5}$

Nous adopterons $72 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt pour une dilution infinie et à 18° .

8° *Molybdate d'ammonium* $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6$. — Nous avons fait deux expériences avec une concentration $\eta = 10^{-6}$ rapportée à la formule $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6$, nous avons obtenu comme vitesse à 18° 59×10^{-5} cm./sec./volt et 58×10^{-5} .

Le précipité de phosphomolybdate d'ammonium $\text{PO}_4\text{I}_2\text{MoO}_3(\text{NH}_4)_3$ lavé et redissous dans l'ammoniaque juste nécessaire a, pour une concentration de 1/4000 P_2O_5 par litre, donné une vitesse identique au molybdate d'ammonium; nous avons obtenu 60.10^{-5} cm./sec./volt à 18°.

9° *Chromate d'ammonium* $\text{CrO}_4(\text{NH}_4)_2$. — Le nombre donné dans les tables est 74.10^{-5} cm./sec./volt à 18°.

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° (fig. 33) :

η . .	4.10^{-6}	2.10^{-6}	10^{-6}	5.10^{-7}	$2,5.10^{-7}$	$1,25.10^{-7}$
v . .	65.10^{-5}	66.10^{-5}	63.10^{-5}	$60,5.10^{-5}$	61.10^{-5}	$60,5.10^{-5}$
		64,5	64	64,5		61,5
		67,5	63	63,5		
		63	62			
		63,5				
		61				
		63				

On peut adopter, pour une dilution infinie, $v = 61.10^{-5}$ cm./sec./volt à 18°.

10° *Bichromate d'ammonium* $\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$. — Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° (fig. 33) :

η . . .	4.10^{-6}	2.10^{-6}	10^{-6}	5.10^{-7}
v . . .	$48,5.10^{-5}$	51.10^{-5}	$48,5.10^{-5}$	47.10^{-5}

En extrapolant, on obtient comme vitesse $v = 46.10^{-5}$ cm./sec./volt à 18°.

11° *Carbonates d'ammonium*. — Nous avons essayé deux carbonates :

a) *Sesquicarbonate d'ammonium* $(\text{CO}_3)_3\text{H}_2(\text{NH}_4)_4$:

η . . .	8.10^{-6}	4.10^{-6}	2.10^{-6}
v . . .	35.10^{-5}	34.10^{-5}	$28,5.10^{-5}$

En extrapolant, nous obtenons, pour une dilution infinie une vitesse de $33 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18° .

b) *Bicarbonate d'ammonium* $\text{CO}_3\text{H}\text{NH}_4$:

η . . .	$8 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
ν . . .	$35,5 \cdot 10^{-5}$	$32,5 \cdot 10^{-5}$	$30 \cdot 10^{-5}$

En extrapolant, nous obtenons une vitesse de $29 \cdot 10^{-5}$ à 18° pour une dilution infinie.

La vitesse donnée par les tables pour l'ion CO_3 est $72 \cdot 10^{-5}$.

12° *Trimétaphosphate d'ammonium* $(\text{PO}_3)_3(\text{NH}_4)_3$. — Il est obtenu, à partir du trimétaphosphate d'argent dont il sera question plus loin. On précipite l'argent par le chlorure d'ammonium en opérant à froid (quelques degrés centigrades) et en effectuant la réaction dans un broyeur à billes. La solution de trimétaphosphate d'ammonium est ensuite reprise et la précipitation faite à froid par l'alcool.

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° :

η . . .	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$4,25 \cdot 10^{-6}$	$6,25 \cdot 10^{-7}$
ν . . .	$64,5 \cdot 10^{-5}$	$67 \cdot 10^{-5}$	$69,5 \cdot 10^{-5}$

En extrapolant, nous obtenons une vitesse de $69 \cdot 10^{-5}$ pour une dilution infinie et à 18° .

13° *Oxalates d'ammonium*. — Les tables de constantes donnent pour la vitesse de l'ion C_2O_4^- $\nu = 66 \cdot 10^{-5}$ à 18° et nous avons trouvé précédemment avec l'acide oxalique une vitesse de $39 \cdot 10^{-5}$ à 18° (p. 44).

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° (fig. 35).

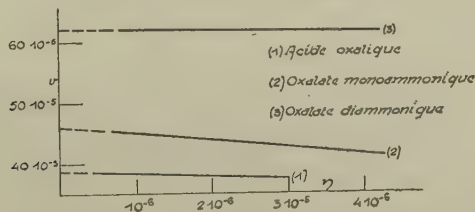


Fig. 35. — Etude de l'ion oxalique.

a) *Oxalate monoammonique* $C_2O_4HNH_4$:

η . . .	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
ν . . .	$41 \cdot 10^{-5}$	$44 \cdot 10^{-5}$	$46,5 \cdot 10^{-5}$

b) *Oxalate diammonique* $C_2O_4(NH_4)_2$:

η . . .	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
ν . . .	$62 \cdot 10^{-5}$	$61,5 \cdot 10^{-5}$	$62 \cdot 10^{-5}$

14° *Acétate d'ammonium* $CH_3CO_2NH_4$. — Si ce sel nous permet de mesurer la vitesse de l'ion NH_4^+ on peut aussi mesurer la vitesse de l'ion CH_3COO^- en plaçant les sondes du côté cathodique.

Le nombre donné dans les tables est : $\nu = 36 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18°.

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° (fig. 36) :

η	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
ν	$31 \cdot 10^{-5}$	$27 \cdot 10^{-5}$	$27,5 \cdot 10^{-5}$	$27 \cdot 10^{-5}$
	32	28,5	27,5	
	29	28,5	28,5	
	32	28		

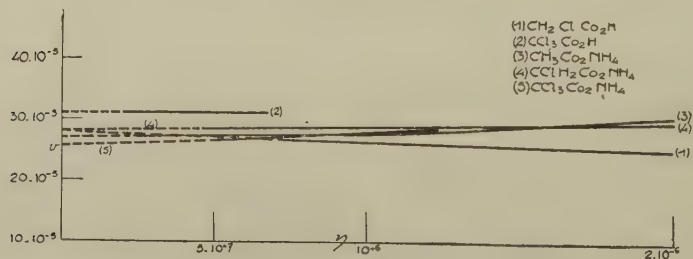


Fig. 36. — Etude de l'ion acétique.

En extrapolant, nous obtenons comme vitesse pour une dilution infinie à 18° : $\nu = 27 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt.

15° *Monochloracétate d'ammonium* $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{NH}_4$. — Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° (fig. 37) :

η	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$2 \cdot 10^{-7}$
ν	$29 \cdot 10^{-5}$	$28 \cdot 10^{-5}$	$28,5 \cdot 10^{-5}$

Si nous adoptons comme vitesse $28 \cdot 10^{-5}$ on trouve un nombre identique à celui de l'acide monochloracétique (p. 46).

16° *Trichloracétate d'ammonium* $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$. — Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° (fig. 37) :

η	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$
ν	$28 \cdot 10^{-5}$	$26 \cdot 10^{-5}$

La vitesse obtenue avec l'acide trichloracétique est $31 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18° (p. 46).

17° *Formiate d'ammonium* HCO_2NH_4 . — Nous avons obtenu les résultats suivants (fig. 37) :

η	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
ν	$43,5 \cdot 10^{-5}$	$48,5 \cdot 10^{-5}$	$48,5 \cdot 10^{-5}$

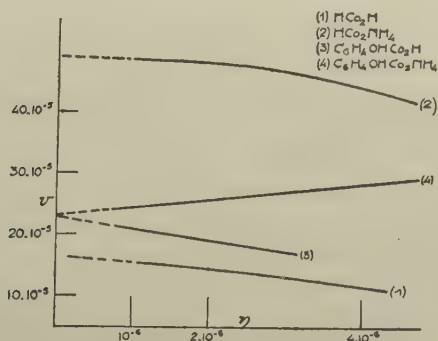


Fig. 37. — Etude de l'ion formique et salicylique.

Si on admet $49 \cdot 10^{-5}$ comme vitesse, on retrouve le nombre donné par les tables pour l'acide formique, qui est de $48 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18°.

La vitesse obtenue avec l'acide est $16 \cdot 10^{-5}$ à 18° (p. 46).

18° *Salicylate d'ammonium* $C_6H_4OHCO_2NH_4$. — Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° (fig. 36) :

η	4.10^{-6}	2.10^{-6}	10^{-6}	5.10^{-7}
ν	28.10^{-5}	26.10^{-5}	$24,5.10^{-5}$	21.10^{-5}

Nous adopterons pour une dilution infinie une vitesse de 24.10^{-5} cm./sec./volt. La vitesse obtenue avec l'acide salicylique est 23.10^{-5} (p. 45).

19° *Citrate d'ammonium* $CO_2NH_4COH(CH_2CO_2NH_4)_2$. — Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° :

η	2.10^{-6}	10^{-6}	5.10^{-7}
ν	$48,5.10^{-5}$	$43,5.10^{-5}$	$44,5.10^{-5}$
		44	45,5

Nous adopterons comme vitesse pour la dilution infinie 46.10^{-5} cm./sec./volt.

20° *Tartrates d'ammonium*. — Nous avons étudié successivement les sels d'ammonium de l'acide droit et de l'acide racémique.

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18°.

a) *Tartrate dextrogyre monoammonique*



η	4.10^{-6}	2.10^{-6}	10^{-6}
ν	$28,5.10^{-5}$	$30,5.10^{-5}$	35.10^{-5}

b) *Tartrate dextrogyre diammonique*



η	4.10^{-6}	2.10^{-6}	10^{-6}
ν	$46,10^{-5}$	$49,5.10^{-5}$	51.10^{-5}

c) *Tartrate dextrogyre avec excès d'ammoniaque* : dans la proportion de 1 équivalent d'acide pour 4 équivalents d'ammoniaque.

En rapportant à l'acide :

η	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
ν	$47,5 \cdot 10^{-5}$	$48 \cdot 10^{-5}$	$49,5 \cdot 10^{-5}$

d) *Tartrate racémique diammonique* :

η	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
ν	$48 \cdot 10^{-5}$	$47 \cdot 10^{-5}$	$48,5 \cdot 10^{-5}$

e) *Acides tartriques*. — Nous avons vu précédemment (p. 285) qu'on obtenait pour les deux acides dextrogyre et racémique les mêmes vitesses, soit :

η	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
ν	$16 \cdot 10^{-5}$	$18,5 \cdot 10^{-5}$	$21 \cdot 10^{-5}$

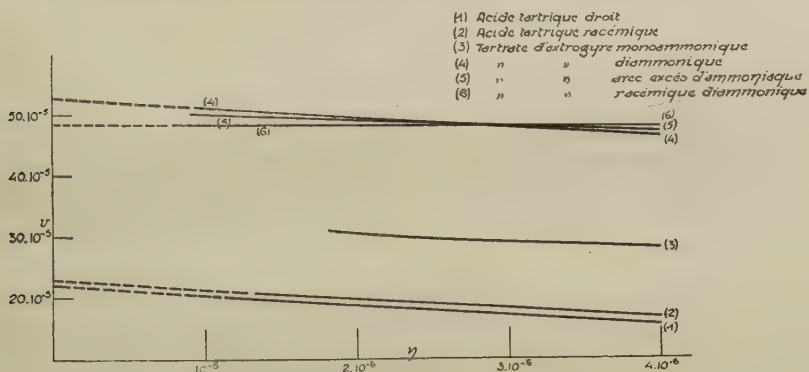


Fig. 38. — Etude de l'ion tartrique.

Si nous reportons sur une même feuille de papier (fig. 38) tous ces nombres, nous mettons en évidence trois vitesses correspondant à l'acide et aux sels d'ammonium.

21° *Succinate d'ammonium* $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$. — Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° :

η	$2,5 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
ν	$26,5 \cdot 10^{-5}$	$25 \cdot 10^{-5}$
		26,5

Nous adopterons comme vitesse $26 \cdot 10^{-5} \text{ cm./sec./volt}$ à 18°.

22° *Benzoate d'ammonium* $C_6H_5CO_2NH_4$. — Alors que l'acide benzoïque n'a donné aucun résultat parce que trop faible, nous avons obtenu les résultats suivants avec le benzoate d'ammonium.

η	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
ν	$27 \cdot 10^{-5}$	$27 \cdot 10^{-5}$	$27 \cdot 10^{-5}$

La vitesse est $27 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18°.

23° *Sels d'ammonium trop peu dissociés*. — Nous n'avons obtenu aucun résultat avec le borate d'ammonium et le phénate d'ammonium.

24° *Conclusion*. — Les sels d'ammonium des acides forts (acide sulfurique, nitrique) ou des monoacides non totalement dissociés (par exemple acides trichloracétique, salicylique) donnent des vitesses identiques à celles que l'on trouve à partir des acides correspondants.

Les acides polyacides (par exemple, acides phosphoriques, tartriques) donnent au contraire plusieurs nombres correspondant à la formation des sels d'ammonium.

BIBLIOGRAPHIE

- (26) E. DARMOIS. — *Leçons sur la conductibilité des électrolytes*, Paris (1929), 34-35-36.

CHAPITRE VII

ÉTUDE DES ACIDES PHOSPHORIQUES

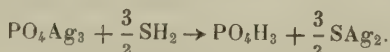
Nous avons cherché à mesurer la vitesse obtenue avec les divers acides phosphoriques (ortho, pyro et méta).

La grosse difficulté est la préparation de ces acides à l'état pur, l'acide orthophosphorique étant mis à part. Aussi, nous avons mis au point une méthode de mesure dont le point de départ est la préparation des sels d'argent qu'on peut obtenir à l'état pur.

§ 1^{er}. — PRINCIPE DE LA MÉTHODE. — Nous avons signalé précédemment (p. 47) que l'acide sulfhydrique ne donnait pas lieu au phénomène de cataphorèse, aussi la méthode consiste simplement à précipiter du phosphate d'argent que l'on veut étudier, l'argent à l'état de sulfure et libérer ainsi l'acide. Nous avons essayé également de précipiter l'argent au moyen de l'acide chlorhydrique, mais les courbes obtenues étaient trop peu nettes par suite de la présence simultanée de l'acide phosphorique et de l'acide chlorhydrique à l'état de traces.

Nous avons vu en effet que l'acide chlorhydrique à des concentrations de l'ordre de $5 \cdot 10^{-8}$ présente encore un phénomène de cataphorèse nettement décelable par les sondes.

La réaction est la suivante, par exemple pour l'acide orthophosphorique :



Comme une concentration en acide phosphorique N/1 000 correspond seulement à 140 mg. d'orthophosphate d'argent par litre, le précipité de sulfure d'argent demeure à l'état colloïdal et floccule mal. D'autre part, comme l'hydrogène sulfuré n'attaque pas complètement les grains de phosphate d'argent parce qu'ils se recouvrent d'une couche de sulfure d'argent protectrice, il faut pulvériser avec soin le phosphate d'argent ce qui facilite la formation d'un précipité de sulfure colloïdal.

Il faut éviter de mettre un excès d'hydrogène sulfuré car au bout d'un certain temps il s'oxyde et donne lieu au phénomène de cataphorèse. La vitesse que l'on peut mesurer alors est de :

75.10^{-5} cm./sec./volt à 18° , c'est-à-dire du même ordre que celle de l'acide sulfurique qui est : 71.10^{-5} .

Il faut éviter de même un excès de phosphate d'argent par suite de sa solubilité dans l'acide phosphorique formé, ce qui entraîne pour les nombres trouvés une instabilité dans le temps.

On peut construire en fonction du temps la courbe de résistivité spécifique du mélange phosphate d'argent et hydrogène sulfuré mis en quantité théoriquement nécessaire pour réagir. Si on n'agit pas le mélange, sauf avant et après chaque mesure, espacée de 10 à 30 minutes, on obtient la courbe suivante (fig. 3g).

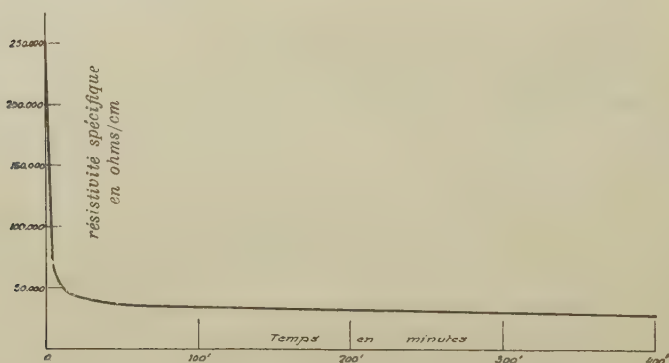


Fig. 3g. — Action de l'hydrogène sulfuré sur l'orthophosphate d'argent.

La réaction étant à peu près terminée après 20 minutes, nous opérerons donc comme suit : on fait d'abord une solution fraîche d'hydrogène sulfurée que l'on dose avec une solution d'iode N/10. On pèse la quantité de phosphate d'argent que l'on veut faire réagir et on la met dans un mortier de verre. On ajoute dans le mortier la quantité théoriquement nécessaire de la solution d'hydrogène sulfurée et on pilonne le tout. On décante dans le mortier le sulfure d'argent, on lave une fois et on décante à nouveau. Enfin, on amène à la dilution désirée la solution d'acide phosphorique obtenue. La solution, de cette façon, ne contient pas d'hydrogène sulfuré en excès, ni de sulfure d'argent ni de phosphate d'argent puisque ces précipités ont été éliminés par décantation.

§ 2. — PRÉPARATION DES DIVERS PHOSPHATES D'ARGENT (27). — Nous avons étudié les cinq sels suivants :

Orthophosphate d'argent,
Pyrophosphate,
Trimétaphosphate,

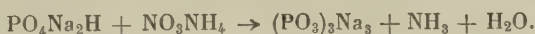
Tétramétaphosphate,
Métaphosphate amorphe.

Nous rappellerons brièvement leur mode de préparation.

1° *Orthophosphate d'argent*. — On le précipite facilement à partir du phosphate disodique ($\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}_{12}\text{H}_2\text{O}$) par le nitrate d'argent, le précipité est décanté, lavé, puis séché sous vide à la température ordinaire.

2° *Pyrophosphate d'argent*. — On déshydrate d'abord à 220° l'orthophosphate disodique, jusqu'à poids constant. On obtient ainsi le pyrophosphate de sodium $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$. On précipite alors le pyrophosphate d'argent à basse température (quelques degrés) par le nitrate d'argent. Le précipité est décanté et lavé, toujours à basse température et séché sous vide.

3° *Trimétaphosphate d'argent*. — On commence d'abord par préparer le trimétaphosphate de sodium par le procédé Knorre. On fait réagir à 300° le phosphate disodique et le nitrate d'ammonium :



On reprend le tout par l'eau et on précipite à basse température (quelques degrés) le trimétaphosphate de sodium par l'alcool.

On précipite le trimétaphosphate d'argent en opérant comme pour le pyrophosphate d'argent, c'est-à-dire en opérant toujours à basse température.

4° *Tétramétaphosphate d'argent*. — On commence d'abord par préparer le tétramétaphosphate de sodium. Pour cela, on fait réagir l'acide orthophosphorique sur l'oxyde cuivrique à 110° . On obtient ainsi un phosphate de cuivre insoluble et vert. On fait réagir sur ce phosphate, lavé d'abord soigneusement, le sulfure de sodium qui précipite le cuivre à l'état de sulfure de cuivre.

On décante et on précipite la solution à basse température par l'alcool.

On opère ensuite comme précédemment pour avoir le sel d'argent correspondant.

5° *Métaphosphate d'argent amorphe*. — On prépare d'abord le métaphosphate de sodium vitreux (sel de Graham). Pour cela on part du trimétaphosphate de sodium que l'on fond à 640° et auquel on fait subir un refroidissement rapide. Il suffit de le couler sur une plaque de porcelaine.

On opère ensuite comme précédemment pour avoir le sel d'argent correspondant. Les divers métaphosphates d'argent précipités dans les conditions décrites ont le même degré de condensation que les sels de sodium correspondants (28).

§ 3. — RÉSULTATS OBTENUS (fig. 40). — Les premières expériences ont été faites avec le chlorure d'argent; l'argent est précipité à l'état de sulfure par SH_2 . On retrouve bien, avec l'acide chlorhydrique libéré de cette façon, une vitesse de l'ion Cl^- identique à celle trouvée précédemment et en accord avec les tables (p. 40).

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° pour un mélange de chlorure d'argent et d'hydrogène sulfuré, établi pour avoir une concentration en acide chlorhydrique :

η	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,25 \cdot 10^{-7}$
ν	$65 \cdot 10^{-5}$	$67,5 \cdot 10^{-5}$	$66 \cdot 10^{-5}$	$66,5 \cdot 10^{-5}$

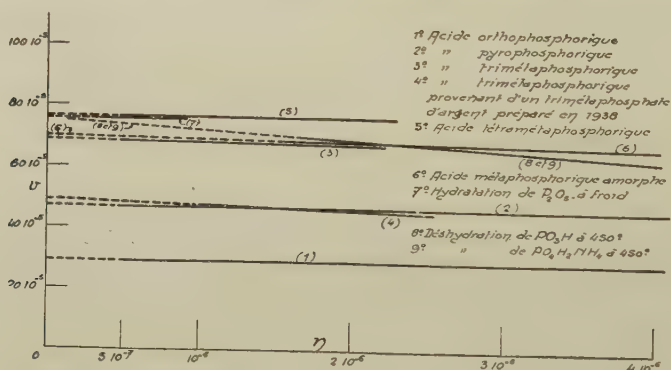


Fig. 40. — Acides phosphoriques.

1° *Orthophosphate d'argent*. — Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° .

Pour une concentration en acide phosphorique :

η	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$
ν	$26,5 \cdot 10^{-5}$	$28 \cdot 10^{-5}$	$29 \cdot 10^{-5}$	$29,5 \cdot 10^{-5}$
	28	29,5	29	

Nous retrouvons bien les mêmes résultats qu'avec l'acide orthophosphorique et la vitesse que nous adopterons est $29 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt (p. 43).

2° *Pyrophosphate d'argent*. — Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° .

Pour une concentration en acide pyrophosphorique :

η	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-6}$
ν	$45,5 \cdot 10^{-5}$	$46 \cdot 10^{-5}$	$47,5 \cdot 10^{-5}$	$46,5 \cdot 10^{-5}$

Nous admettrons comme vitesse obtenue avec l'acide pyrophosphorique $47 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18° .

En opérant avec un pyrophosphate d'argent préparé en 1938, nous avons retrouvé les résultats identiques à ceux-ci.

η	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
ν	$44 \cdot 10^{-5}$	$47 \frac{1}{2} \cdot 10^{-5}$

3° *Trimétaphosphate d'argent*. — Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° .

Pour une concentration en acide « trimétaphosphorique » :

η	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$
ν	$68 \cdot 10^{-5}$ 66	$68,5 \cdot 10^{-5}$ 68,5	$68,5 \cdot 10^{-5}$ 68,5

Nous adopterons comme vitesse : $69 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18° , qui est aussi le nombre trouvé précédemment avec le trimétaphosphate d'ammonium (p. 61).

En opérant par contre avec un trimétaphosphate d'argent préparé en 1938 nous avons trouvé des résultats différents. La vitesse obtenue coïncide avec celle du pyrophosphate d'argent.

η	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
ν	$46 \cdot 10^{-5}$	$48 \cdot 10^{-5}$

4° *Tétramétaphosphate d'argent*. — Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° .

Pour une concentration en acide « tétramétaphosphorique » :

η	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$
ν	$77,5 \cdot 10^{-5}$	$75,5 \cdot 10^{-5}$	$76,5 \cdot 10^{-5}$

Nous adopterons comme vitesse $77 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18° .

5° *Métaphosphate d'argent amorphe*. — Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18°.

Pour une concentration en acide :

η . . .	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
ν . . .	$66,5 \cdot 10^{-5}$	$68,5 \cdot 10^{-5}$	$72,5 \cdot 10^{-5}$	$77 \cdot 10^{-5}$	$82,5 \cdot 10^{-5}$

En extrapolant cette courbe dans sa partie rectiligne, nous obtenons une vitesse égale à $70 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18°.

§ 4. — ETUDE DE L'HYDRATATION DE L'ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE ET DE LA DÉSHYDRATATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE. — Nous avons étudié également la vitesse des ions obtenus par hydratation de l'anhydride phosphorique. L'anhydride phosphorique employé est un produit RP mais nous ignorons exactement les propriétés physiques de cet anhydride. Nous avons projeté dans l'eau la quantité nécessaire pour obtenir une solution à une concentration à 1/3 000 de P_2O_5 par litre (ce qui correspondrait à une concentration en acide métaphosphorique de : $0,67 \cdot 10^{-6}$).

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° ; pour une concentration en P_2O_5 par litre :

1 000 η .	$\frac{P_2O_5}{3\ 000}$	$\frac{P_2O_5}{6\ 000}$	$\frac{P_2O_5}{12\ 000}$	$\frac{P_2O_5}{24\ 000}$
ν . . .	$76,5 \cdot 10^{-5}$	$76,5 \cdot 10^{-5}$	$70,5 \cdot 10^{-5}$	$68 \cdot 10^{-5}$

Aux concentrations supérieures ou égales à $P_2O_5/6\ 000$ nous adopterons comme vitesse $76,5 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18°.

Si nous prenons cette solution de $P_2O_5/3\ 000$ et si nous la portons à l'ébullition pendant un certain temps, après refroidissement, nous obtenons les résultats suivants.

Pour un temps d'ébullition de :

	0 minute	5 minutes	5 minutes + 1/2 heure	5 minutes + 1/2 heure + 3 heures	5 minutes + 1/2 h. + 3 h. + 8 heures
ν . . .	$76,5 \cdot 10^{-5}$	$62 \cdot 10^{-5}$	$60 \cdot 10^{-5}$	$31 \cdot 10^{-5}$	$29,5 \cdot 10^{-5}$

Si l'on déshydrate de l'acide orthophosphorique à 450° jusqu'à poids constant (au bout d'un certain temps les pertes de poids deviennent

constantes pour des temps de chauffe égaux, ce qui correspond à une perte d'acide par volatilité).

Pour une concentration en acide métaphosphorique PO_3H , nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° :

η .	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$
v .	$62,5 \cdot 10^{-5}$	$69 \cdot 10^{-5}$	$75,5 \cdot 10^{-5}$	$80,5 \cdot 10^{-5}$

Nous adopterons comme vitesse, pour la dilution infinie : $69 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18° .

Si l'on déshydrate de l'orthophosphate monoammonique dans les mêmes conditions à 45° , on obtient les résultats suivants.

Pour une concentration en acide métaphosphorique :

η .	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$
v .	$65 \cdot 10^{-5}$	$68,5 \cdot 10^{-5}$	$76 \cdot 10^{-5}$ $77 \cdot 10^{-5}$	$81,5 \cdot 10^{-5}$

Nous adopterons comme vitesse pour la dilution infinie $70 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18° .

§ 5. — CONCLUSION. — Si nous reportons tous les chiffres obtenus sur une même feuille de papier, nous pouvons mettre en évidence quatre vitesses :

1^o La vitesse de l'ion de l'acide orthophosphorique qui est la même que celle obtenue par hydratation de P_2O_5 à chaud.

2^o La vitesse de l'ion « pyrophosphorique » qui est la même que celle de l'ion « trimétaphosphorique » correspondant à un trimétaphosphate hydrolysé.

3^o La vitesse de l'ion « trimétaphosphorique » qui est la même que celle de l'ion métaphosphorique correspondant au sel vitreux de Graham.

4^o La vitesse de l'ion « tétramétaphosphorique » qui est la même que celle de l'acide obtenue par hydratation à froid de P_2O_5 et par déshydratation de l'acide orthophosphorique ou de l'orthophosphate monoammonique.

BIBLIOGRAPHIE

(27) Thèse M. Boullé, Paris (1941), 25-26-27.

(28) Thèse M. Boullé, Paris (1941), 24.

CHAPITRE VIII

EXPÉRIENCES DIVERSES

§ 1^{er}. — NOUVELLES MESURES DE LA VITESSE DE L'ION CH_3COO^- ET NO_3^- . — Nous avons mesuré précédemment la vitesse de l'ion CH_3COO^- à l'aide de l'acétate d'ammonium en suivant, à la cathode au moyen de sondes, la cataphorèse de l'ion. On peut remplacer l'ion ammonium par un ion donnant également une base faible. C'est ainsi que l'acétate de nickel nous a donné les résultats comparables. Au lieu de se former à la cathode une couche d'ammoniaque, il se forme un oxyde basique de nickel.

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18° :

η	$2 \cdot 10^{-5}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
v	$29 \cdot 10^{-5}$	$30,5 \cdot 10^{-5}$	$29 \cdot 10^{-5}$	$28 \cdot 10^{-5}$
	31			

En extrapolant, on trouve de cette façon une vitesse de $27 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt pour une dilution infinie. Avec l'acétate d'ammonium nous avons trouvé $29 \cdot 10^{-5}$, et les tables donnent pour l'ion CH_3COO^- $36 \cdot 10^{-5}$ à 18°.

Nous avons également électrolysé du nitrate d'uranyle. L'uranyle s'est comporté comme une base faible analogue à l'ammoniaque et nous avons retrouvé la vitesse absolue de l'ion NO_3^- soit : $64 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt.

§ 2. — NOUVELLES MESURES SUR LES SELS ALCALINS. — La vitesse des ions alcalins peut être mesurée avec les bases correspondantes et les acétates alcalins. Nous avons fait les mêmes mesures avec les carbonates. On a en effet formation, à l'anode, d'acide carbonique faible, par suite de la cataphorèse des ions positifs.

Nous avons obtenu les résultats suivants ramenés à 18°.

1° Carbonate de sodium CO_3Na_2 :

η	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$
v	$43 \cdot 10^{-5}$	$44,5 \cdot 10^{-5}$	$44 \cdot 10^{-5}$

En extrapolant, on obtient : $45 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt.

La vitesse obtenue par la soude et l'acétate de sodium est $46 \cdot 10^{-5}$ et celle de l'ion Na^+ donnée par les tables est $45 \cdot 10^{-5}$.

2° Carbonate de potassium CO_3K_2 :

η .	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$
u .	$62,5 \cdot 10^{-5}$	$64 \cdot 10^{-5}$	$65 \cdot 10^{-5}$	$64,5 \cdot 10^{-5}$

En extrapolant, on obtient $66 \cdot 10^{-5}$ à 18° .

La vitesse obtenue par la potasse est $69 \cdot 10^{-5}$, par l'acétate de potassium $66 \cdot 10^{-5}$ et celle de l'ion K^+ donnée par les tables est $67 \cdot 10^{-5}$ à 18° .

3° Bicarbonate d'ammonium $\text{CO}_3\text{H}\text{NH}_4$. — On peut retrouver également la vitesse de l'ion NH_4 que l'on avait seulement mesuré par l'acétate d'ammonium.

η .	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$
u .	$60,5 \cdot 10^{-5}$	$63 \cdot 10^{-5}$	$63 \cdot 10^{-5}$

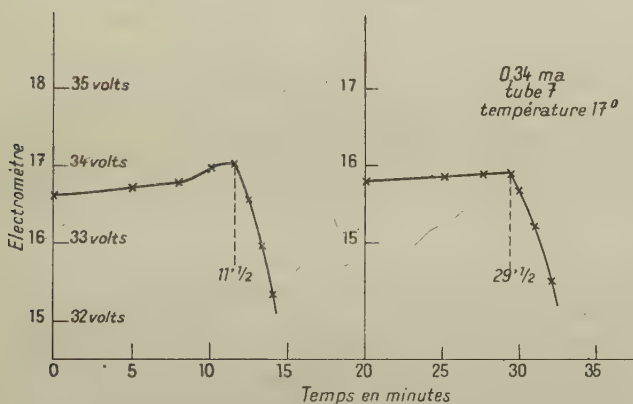


Fig. 41. — Etude de l'acétate d'uranyle.

Nous obtenons ici une vitesse de $63 \cdot 10^{-5}$ cm./sec./volt à 18° , légèrement différente de celle trouvée par l'acétate d'ammonium et donnée par les tables, qui est : $68 \cdot 10^{-5}$.

§ 3. — ETUDE DES ACÉTATES D'URANYLE ET DE THORIUM. — Nous avons essayé, par ces acétates, d'obtenir la vitesse des cations correspondants, mais le phénomène que nous avons observé n'a pas été celui que nous attendions. L'appareil était monté de la même façon que pour l'étude

des bases faibles ou insolubles, c'est-à-dire que les sondes étaient placées du côté de l'anode, puisque, par la cataphorèse des cations, il devait se former de l'acide acétique. Nous avons observé au contraire une concentration de ce côté, car la différence de potentiel, au lieu d'augmenter, se met à diminuer au bout d'un certain temps (fig. 41). Toutefois les points anguleux que l'on peut observer ne sont pas nets dans tous les cas, car la diffusion joue son rôle ici, puisque la portion de l'électrolyte qui se concentre tend, par suite de la densité, à tomber au fond du tube et passe ainsi devant les sondes.

§ 4. — MESURE DU NOMBRE DE TRANSPORT DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR LA MÉTHODE DE HITTORF. — Nous avons montré précédemment que pour les solutions très diluées, la vitesse de la couche augmentait considérablement et que cela était dû au fait que la couche d'eau qui se formait était en réalité une solution à faible concentration de l'électrolyte étudié (p. 22). Nous avons vérifié cette hypothèse en mesurant le nombre de transport par la méthode de Hittorf. Ce nombre de transport doit rester à peu près constant.

1° *Dosage*. — Comme les solutions que nous voulions étudier sont des solutions millièmes normales, il était impossible d'essayer de doser les divers compartiments anodique, médian et cathodique par la volumétrie. Aussi, nous avons choisi, comme acide, l'acide phosphorique que nous avons dosé par précipitation à l'état de phosphomolybdate d'ammonium et calcination à 450° pendant 1/4 d'heure environ. La précipitation se fait suivant la méthode classique à chaud (90° à 100°) par le molybdate d'ammonium en présence de nitrate d'ammonium et d'acide nitrique. On obtient finalement après calcination le produit $P_2O_5 \cdot 24 MoO_3$ que l'on pèse.

2° *Appareillage* (fig. 42). — L'appareil comporte les trois compartiments classiques, dont le volume total est de 2,5 à 3 litres de solution.

Les compartiments sont constitués par des tubes verticaux de 3 cm. de diamètre et de 110 cm. de hauteur pour les compartiments anodique et cathodique, le compartiment médian est plus petit.

Comme l'acide phosphorique vient se concentrer à l'anode et que la cathode s'entoure d'une couche d'eau au cours de l'électrolyse, nous avons placé l'anode à la partie inférieure et la cathode à la partie supérieure. La quantité d'électricité qui traverse l'appareil est mesurée dans un voltamètre rempli d'une solution d'acide sulfurique à 15 o/o, comportant des éprouvettes à gaz de 5, 10 ou 15 cm³.

Le courant est mesuré par un milliampèremètre placé en série.

Le générateur de courant est constitué par un redresseur, alimenté en courant alternatif par un transformateur 110-3 000 volts. Le montage employé est le montage simple qui ne laisse passer qu'une alternance du courant.

Ce dernier est filtré par une grande résistance et un condensateur de 1 microfarad.

On règle la tension (de 0 à 3 000 volts continu) par un autotransformateur placé entre le secteur et le primaire du transformateur.

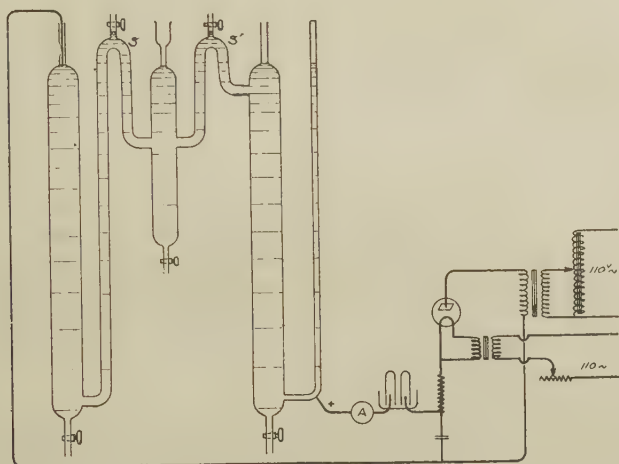


Fig. 42. — Mesure du nombre de transport.

3° Mode opératoire. — On remplit l'appareil, on amorce les siphons S et S' pour mettre en communication les divers compartiments et on fait passer le courant un certain temps. On désamorce alors les deux siphons en même temps et on pèse le liquide des trois compartiments; on dose l'acide phosphorique dans ces trois parties ainsi que dans la solution initiale. On calcule, à partir de là, la perte cathodique et le nombre de transport.

4° Résultats. — Avec une solution d'acide orthophosphorique environ N/1 000 nous avons obtenu un nombre de transport de 0,248. Comme la conductivité équivalente à cette concentration est : 105 mhos/cm., la vitesse de l'ion correspondant est :

$$\frac{105 \times 0,248}{96\,500} = 27 \cdot 10^{-5} \text{ cm./sec./volt à } 18^{\circ}.$$

A une dilution plus grande N/4 000 ($\eta = 1,25 \cdot 10^{-6}$) nous avons trouvé un nombre de transport 0,278 correspondant à une vitesse de $30,5 \cdot 10^{-5}$ à 18° .

Ces deux nombres correspondent bien avec ceux trouvés précédemment et de différentes façons pour l'acide orthophosphorique.

VITESSES ABSOLUES A 18° EN CM./SEC./VOLT

1° Cations :

	Nombres donnés dans les tables de constantes	Mesures à partir de l'hydroxyde	Mesures à partir de l'acétate
Ag	56.10 ⁻⁵		
Cs.	71		
H.	325		
K.	67	69.10 ⁻⁵	67.10 ⁻⁵
Li.	35	36	36
Na	45	46	46
NH ₄	68		68
Pb	70		
Tl.	68		
1/2 Ba	57	51	58
1/2 Ca	54	48	54
1/2 Cd	49		
1/2 Mg	48		
1/2 Pb	64		58
1/2 Sr	54		
1/2 Zn	48		48
1/2 Ra	60		
1/2 Be	29		
1/2 Mn	46		
1/2 Co	45		49
1/2 Ni	46		
1/2 Cu			48
1/2 Fe	47		44
1/3 Fe	63		
1/3 Cr	47		
1/3 Al	41		
1/3 La	52		
1/3 Sm	55		
1/4 Th	24		

2° Anions :

	Nombres donnés dans les tables de constantes	Nombres mesurés à partir de l'acide	Nombres mesurés à partir du sel monoammonique	
Br	70.10 ⁻⁵		71.10 ⁻⁵	
BrO ₃	48			
C ₃ H ₃ O ₃	36		27	
CH ₂ ClCO ₂		28.10 ⁻⁵	28	
CCl ₃ CO ₂		31	26	
C ₃ H ₅ O ₂	32			
C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ O	27	28		
Cl	68	68		
ClO ₃	57		59	
ClO ₄	67			
F	48			
HCO ₂	48	16	49	
I	69		68	
IO ₃	35			
IO ₄	49			
MnO ₄	55			
NO ₃	64	64	64	
OH	176			
SCN	59			
(PO ₃) ₃		69		
(PO ₃) ₄		77		
C ₆ H ₄ OHCO ₂		23	24	
C ₆ H ₅ CO ₂			27	
				à partir du sel diammonique
1/2 CO ₃	72		29	33 (sesquicar- bonate)
1/2 C ₂ O ₄	66	39	47	62
1/2 CrO ₄	74			61
1/2 Cr ₂ O ₇				46
1/2 SO ₄	71	71		71
1/2 S ₂ O ₈				72
1/2 CO ₂ CHCHCO ₂ . . . (maléique)		37		
1/2 CO ₂ CHCHCO ₂ . . . (fumarique)		21		
1/2 CO ₂ CHOHCHOHCO ₂ . . .		23	32	50
1/2 CO ₂ CH ₂ CH ₂ CO ₂ . . .				26
				à partir du sel triammo- nique
1/3 PO ₄		29	27	40
1/4 P ₂ O ₇		47		
1/3 CO ₂ COH(CH ₂ CO ₂) ₂ . . .				46
		nombres mesurés		
Mo ₇ O ₄ (NH ₂₄) ₆		59		
PO ₄ 12MoO ₃ (NH ₄) ₃		60		

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

En partant des deux hypothèses fondamentales de la théorie des ions, hypothèse d'Arrhénius et hydratation des ions, M. Jolibois, pour expliquer certains faits expérimentaux qu'il avait observés, a été amené à expliquer le mécanisme de l'électrolyse d'une façon différente de celle qui était admise jusqu'à maintenant.

C'est ainsi qu'il se forme, par cataphorèse, au cours de l'électrolyse d'un acide ou d'une base forte, en solution très diluée, une couche d'eau pure qui progresse d'une électrode à l'autre avec la vitesse de l'anion ou du cation correspondant.

Nous avons mesuré, grâce à cet effet nouveau, un certain nombre de vitesses absolues d'ions de la façon suivante :

Le déplacement de cette couche est repéré au moyen de sondes. On mesure pour cela, avec un électromètre, la différence de potentiel entre deux sondes en fonction du temps. Celle-ci varie lorsqu'une des deux sondes vient à être en contact avec la couche d'eau. A courant constant, tant que deux sondes consécutives AB plongent dans l'électrolyte, la différence de potentiel reste constante, mais lorsque la couche d'eau atteint la sonde A, la résistance de la colonne liquide AB, augmente donc la différence de potentiel (fig. 9).

Le générateur est constitué par un transformateur fournissant du courant alternatif haute tension redressé par deux valves.

Comme cette méthode nécessite un courant absolument constant, nous avons mis au point un appareil régulateur d'intensité fonctionnant avec une lampe penthode de T. S. F.

Il est impossible de mesurer ainsi la vitesse des ions des acides faibles et des bases faibles parce que l'électrolyte n'est pas suffisamment dissocié.

Nous employons dans ce cas pour les bases faibles l'acétate correspondant qui est plus dissocié ; il se forme par cataphorèse, non pas une couche d'eau, mais une couche d'acide acétique de plus grande résistivité que l'acétate, dont nous sommes partis.

Nous employons de même pour les acides faibles le sel d'ammonium correspondant : il se forme dans des conditions analogues une couche d'ammoniaque.

Cette méthode nouvelle qui a sur les autres l'avantage de permettre la réalisation d'une mesure en moins de deux heures, nous a donné un certain nombre de résultats qui peuvent être résumés ainsi :

1° Pour les acides et les bases totalement dissociés (acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique, bases alcalines) les mesures de vitesse correspondent exactement aux nombres donnés dans les tables. Les mesures faites avec les sels d'ammonium des acides forts et les acétates des bases alcalines donnent les même résultats.

2° Pour les bases alcalino-terreuses, les vitesses trouvées avec les acétates correspondent aux nombres des tables ; les vitesses trouvées à partir des bases elles-mêmes donnent des nombres plus faibles.

3° Les acétates de bases insolubles (Zn, Ni...) donnent des nombres qui coïncident à peu près avec ceux des tables.

4° Les monoacides non complètement dissociés dont on a pu mesurer directement la vitesse des ions (acide monochloracétique, salicylique) donnent un nombre identique à celui qu'on obtient à partir du sel d'ammonium correspondant.

5° Les acides polyacides non complètement dissociés (acides orthophosphorique, tartrique) permettent de mettre en évidence plusieurs vitesses, correspondant aux divers sels d'ammonium.

6° Les acides possédant la même formule ne donnent pas forcément la même vitesse ; c'est ainsi que les ions des acides maléique et fumarique ont des vitesses différentes, ceux des acides tartriques ont des vitesses identiques.

Par contre, les acides acétique, monochloracétique, trichloracétique ont donné une vitesse d'ions identique, malgré leurs poids moléculaires et leurs forces différentes.

7° Cette méthode permet d'étudier des cas délicats de polymérisation ; à titre d'exemple, nous avons examiné son application au cas des multiples acides phosphoriques.

Nous avons obtenu quatre vitesses d'ions :

a) La vitesse de l'ion de l'acide orthophosphorique qui est la même que celle de l'acide obtenue par hydratation de P_2O_5 à chaud.

b) La vitesse de l'ion « pyrophosphorique ».

c) La vitesse de l'ion « trimétaphosphorique » qui est la même que celle de l'ion métaphosphorique correspondant au sel vitreux de Graham.

d) La vitesse de l'ion « tétramétaphosphorique » qui est la même que celle de l'ion de l'acide obtenue par hydratation à froid de P_2O_5 et par déshydratation de l'acide orthophosphorique ou de l'orthophosphate mono-ammonique.

La méthode que nous avons employée nous permet de donner un tableau des vitesses absolues des différents ions que nous avons étudiés (p. 79).

Si on compare ce tableau à celui que l'on trouve dans les tables de constantes et dont les nombres ont été calculés, soit à partir des nombres de transport et des conductivités équivalentes, soit à partir de

la loi de Kohlrausch, on peut dire que les résultats sont concordants dans l'ensemble.

Comme particularités, nous signalerons que nous n'avons pu déterminer directement la vitesse de certains ions comme ceux d'acide de force moyenne, tels que les acides tartrique, maléique, fumarique, formique, salicylique. Enfin, au moyen d'un artifice, en utilisant les acétates et les sels d'ammonium, nous avons pu déterminer aussi la vitesse des bases faibles et des acides faibles, comme l'ammoniaque et l'acide acétique. Cela ne peut se faire dans la théorie classique, qu'à partir de la loi de Kohlrausch.

Beaucoup d'ions, dont nous avons mesuré ainsi la vitesse, n'avaient fait l'objet, avant nos travaux, d'aucune étude.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
TABEAU DES SIGNES EMPLOYÉS.	2
<i>Chapitre premier.</i> — Historique de la migration des ions . . .	4
<i>Chapitre II.</i> — Nouvelles idées sur le mécanisme de l'électrolyse.	9
<i>Chapitre III.</i> — Nouvelles méthodes de mesures de la vitesse des ions	16
<i>Chapitre IV.</i> — Appareillage et mode opératoire	25
<i>Chapitre V.</i> — Résultats relatifs aux acides forts et bases fortes .	38
<i>Chapitre VI.</i> — Cas des bases faibles ou insolubles et acides faibles	50
<i>Chapitre VII.</i> — Etude des acides phosphoriques.	67
<i>Chapitre VIII.</i> — Expériences diverses	74
TABEAU DES VITESSES ABSOLUES DES IONS	78
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	80

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Distillation et rectification.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 18 Mai 1944.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL MONTEL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

GUSTAVE ROUSSY.

